

Н. П. ФЕДОТЪЕВ · А. Ф. АЛАБЫШЕВ · А. Л. РОГИНЯН
И. М. ВЯЧЕСЛАВОВ · П. Б. ЖИВОТИНСКИЙ · А. А. ГАЛЬНБЕК

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Под редакцией профессора Н. П. ФЕДОТЪЕВА

*Допущено Министерством высшего и среднего специального
образования РСФСР в качестве учебного пособия для химико-
технологических специальностей высших учебных заведений*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАД · 1962

В книге описаны гидроэлектрометаллургия, гальванотехника, электролиз расплавленных соединений, электролиз без выделения металлов и химические источники тока. Каждой части предшествует краткое теоретическое введение, далее идет описание процесса и аппаратуры. В конце книги приведены примеры расчета установок.

Книга является учебным пособием для студентов химико-технологических вузов и техникумов. Кроме того, она может быть использована научными и инженерно-техническими работниками.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электрохимическая промышленность с каждым годом приобретает все возрастающее значение в народном хозяйстве. Постройка мощных электростанций создает благоприятные перспективы для дальнейшего развития электрохимической технологии. В настоящее время получают техническое осуществление многие новые электрохимические процессы (электрохимическое выделение титана, циркония, бериллия и др.; получение сверхчистых металлов; производство окислителей, фтора и др.).

За последнее время не издавалось руководств по прикладной электрохимии, которые могли бы служить пособием при изучении технологии электрохимических производств студентами химико-технологических вузов и специалистами, связанными с этой областью промышленности.

Авторы настоящей книги стремились осветить с одинаковой подробностью все основные разделы прикладной электрохимии, предполагая при этом, что читатели достаточно знакомы с основами теоретической электрохимии.

Книга составлена в соответствии с учебной программой курса технологии электрохимических производств и предназначается в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов. Вместе с тем, она может представить интерес для инженерно-технических работников химической, металлургической, электротехнической и других отраслей промышленности, связанных с электрохимическими процессами.

В данном руководстве раздел гидроэлектрометаллургии написан А. Л. Ротиняном и А. А. Гальнбеком, гальванотехника— П. М. Вячеславовым и Н. П. Федотьевым, электролиз расплавленных соединений—А. Ф. Алабышевым, электролиз водных растворов без выделения металлов—А. Л. Ротиняном и Н. П. Федотьевым, химические источники тока— П. Б. Животинским. Примеры расчетов составлены Н. П. Федотьевым.

ВВЕДЕНИЕ

Первым опытом промышленного использования электрохимии был разработанный в 1836 г. академиком Российской Академии наук Борисом Семеновичем Якоби способ гальванопластического получения копий с различных рельефных оригиналов. Этот способ применяли при изготовлении художественных произведений, а также для приготовления печатных форм в экспедиции заготовления государственных бумаг в Петербурге.

За прошедшее с тех пор время прикладная электрохимия прочно вошла в различные области народного хозяйства.

Разнообразное и обширное применение электрохимия получила в металлургической промышленности.

В области цветной металлургии электролиз используется как для извлечения ряда металлов из руд (меди, цинка, кадмия и др.), так и для рафинирования цветных металлов, выплавленных в печах. Почти всю добываемую медь, значительную часть никеля, свинца, серебра и золота подвергают электролитической очистке.

Еще большего внимания заслуживает приложение электрохимии к получению легких металлов. Современные алюминиевая и магниевая промышленности, добыча ряда щелочных, щелочноземельных, а также и некоторых редких металлов основаны на электролизе расплавленных солей.

Весьма близкой к металлургии является гальванотехника, охватывающая широко распространенные процессы нанесения защитных покрытий на поверхность различных металлических изделий.

Главнейшими в настоящее время являются процессы: никелирования, хромирования, цинкования, меднения, покрытия серебром, золотом и др. Наряду с этим разработаны способы осаждения некоторых редких металлов и сплавов. К гальванотехнике относится и первый промышленный электрохимический процесс воспроизведения художественных и технических рельефных предметов, получивший название гальванопластики.

Большое значение имеет электрохимия в производстве многих

химических продуктов. Так, получение хлора и едкого натра осуществляется в современной промышленности исключительно электрохимическим способом. Таким же путем готовятся многие окислители (персульфаты, перхлораты и др.). По своим масштабам эти производства относятся к крупнейшим.

Особым разделом промышленной электрохимии является производство гальванических элементов и аккумуляторов, в которых за счет электрохимических процессов получается электрическая энергия.

Роль таких «химических» источников тока в современной технике чрезвычайно велика и разнообразна. Все современные виды механизированного транспорта снабжаются надежными аккумуляторными батареями. Различные измерительные приборы и сигнализирующие устройства оснащаются первичными гальваническими элементами. Мощные аккумуляторы обеспечивают движение подводных лодок в погруженном состоянии. На электростанциях аккумуляторы используют при освещении и работе приборов в аварийных условиях. Их применяют и как буферные устройства в часы повышенного расхода энергии. Из всего сказанного выше видно чрезвычайное разнообразие электрохимических производств, резко различающихся как по характеру готовой продукции, так и по используемому сырью. Признаком, объединяющим различные электрохимические процессы, является метод производства, использующий электрохимические реакции, протекающие на электродах.

Развитие электрохимической промышленности находится в неразрывной связи с развитием энергетического хозяйства.

В первых промышленных работах по гальванопластике академик Б. С. Якоби пользовался электрической энергией от батарей гальванических элементов. Энергия химических источников тока слишком дорога для подавляющего большинства электрохимических процессов.

Развитие крупной электрохимической промышленности стало возможным после появления динамомшины в 70-х годах XIX в.

До Великой Октябрьской революции электрохимическая промышленность России была незначительной и находилась в руках иностранного капитала.

В 1917 г. к числу электрохимических предприятий можно было отнести всего лишь три медерафинировочных завода, три аккумуляторных и два хлорных. На Монетном дворе имелась установка для электролитической рафинировки благородных металлов. Существовало также небольшое число гальванических установок и кустарных мастерских, изготавливавших гальванические элементы.

Проектирование, строительство и эксплуатация заводских электрохимических предприятий велись иностранными специалистами.

Начатые с самого возникновения Советского государства работы по электрификации страны и общий бурный рост промышленности способствовали распространению электрохимических процессов. Ряд производств, не существовавших ранее, был организован в крупнейших масштабах. Возникли мощные алюминиевые и магниевые заводы, организовано получение натрия и некоторых других легких и редких металлов, налажена рафинировка никеля, свинца, серебра и др. Построены десятки хлорных заводов, установки по производству окислителей, а также по получению водорода и кислорода.

Мощное производство различных систем химических источников тока имеется уже во многих точках СССР.

Выработка электроэнергии, одного из главнейших факторов, определяющих возможность развития электрохимии, увеличивается необычайно высокими темпами. Если в 1913 г. количество выработанной в России электроэнергии составляло 1,9 млрд. *квт-ч*, то в 1956 г. в СССР оно возросло в 120 раз и составило 232 млрд. *квт-ч*. К концу семилетки выработка электроэнергии должна превысить 500 млрд. *квт-ч*, а в дальнейшем достичь 2700—3000 млрд. *квт-ч*.

Увеличение отдельных аппаратов можно проиллюстрировать на примере алюминиевой промышленности. Первые электролизные ванны Волховского алюминиевого завода работали на силе тока в 23 000 *а*. Современные алюминиевые ванны строятся на 150 000 *а* и выше.

Дальнейшее развитие электрохимической промышленности СССР связано, как и в других странах, с развитием энергетической базы. Это видно из того, что в себестоимости продуктов электрохимической промышленности расходы на электроэнергию составляют значительную часть (например, при рафинировании меди около 30—40% всех расходов, при получении перекиси водорода 40—45%, при электролизе поваренной соли 25—30%).

Строительство новых крупнейших гидро- и тепловых электростанций продолжает быстро увеличивать энергетическую базу, а вместе с ней будет расти и электрохимическая промышленность.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Гидроэлектрометаллургические процессы можно разделить на две категории: электролитическое рафинирование и электроэкстракцию. Первое применяется в качестве завершающего этапа при производстве металла по пирометаллургической схеме (медь, никель), вторая является конечной операцией гидрометаллургического цикла (например, получение цинка).

Электролитическое рафинирование используется в тех случаях, когда металл, полученный в результате ряда пирометаллургических операций, должен быть подвергнут специальной очистке для удаления из него вредных примесей или извлечения ценных компонентов. Загрязненный металл по этому способу отливается в аноды, которые растворяют в электролизерах. Перешедшие с анода в раствор катионы металла при прохождении тока выделяются на катоде, примеси же, содержащиеся в аноде, остаются либо нерастворенными, либо переходят в электролит, откуда периодически или непрерывно удаляются специальными способами.

Электроэкстракция является электролитическим способом выделения металла из раствора. В этом случае руда или концентрат подвергается гидрометаллургической обработке с помощью определенных растворителей, которые растворяют минералы, содержащие металл, или весь продукт целиком. Раствор, содержащий извлекаемый металл, после очистки от примесей направляют на электролиз с нерастворимыми анодами. Металл выделяется на катоде, а отработанный электролит, как правило, вновь направляют на выщелачивание. Катодный металл, как и в случае электролитического рафинирования, представляет собой конечный продукт высокой чистоты.

Гидроэлектрометаллургические способы получили очень широкое распространение. В настоящее время электролитическому переделу подвергают медь, большую часть никеля, цинка, золото и серебро, большую часть кадмия, значительную долю олова, свинца, марганца и других цветных и редких металлов.

Достоинства гидроэлектрометаллургических методов: большая чистота получаемого металла, высокое извлечение побочных ценных компонентов, а также возможность в ряде случаев переработки бедных руд.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

§ 1. Условия катодного выделения металла. Химическая и концентрационная поляризация

Процесс катодного выделения металла состоит из трех последовательных стадий:

- 1) подхода катиона к электроду из толщи раствора;
- 2) разряда (нейтрализации) катиона;
- 3) внедрения атома металла в кристаллическую решетку катодного осадка (электрокристаллизация).

Скорость катодного выделения в целом определяется той из стадий, которая является в данном конкретном случае наиболее медленной.

При погружении металла в раствор, содержащий его ионы, сразу же начинаются реакции ионизации атома металла



и нейтрализации ионов металла:



Реакции (I-1) и (I-2) на границе раздела электрод—электролит имеют ограниченные скорости. В зависимости от природы металла, активности его ионов в растворе и некоторых других факторов в первые моменты времени эти реакции протекают с разными скоростями. Это приводит к заряджению поверхности металла: если скорость первой реакции больше, поверхность заряжается отрицательно, в обратном случае—положительно.

Заряджение поверхности металла тормозит протекание той реакции, которая в первый момент имела преимущественное развитие, и ускоряет протекание обратной реакции. Торможение одной из реакций и соответственное ускорение другой реакции возрастают по мере увеличения заряда поверхности. В результате этого через небольшой промежуток времени (после погружения металла) между ним и раствором устанавливается динамическое равновесие, заключающееся в равенстве скоростей реакций (I-1) и (I-2). Для каждого конкретного случая состоянию равновесия отвечает вполне определенный заряд поверхности металла и, следовательно, определенный потенциал этого металла (электрода) относительно раствора, который называют *равновесным* (обратимым) потенциалом.

Скорость электрохимических реакций (I-1) и (I-2) при равновесном потенциале электрода, выраженная электрической величиной—плотностью тока, называется *током обмена*. Значения токов обмена для разных электродов приведены в табл. 1.

Значение токов обмена различных электродов
(при температуре 20°)

Электрод	Состав раствора	Ток обмена, а/см ²
Никель	1 г-мол/л NiCl ₂ +2% H ₃ BO ₃	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁹
Железо	1,25 г-мол/л FeSO ₄	10 ⁻⁸
Медь	1 г-мол/л CuSO ₄ +0,05 г-мол/л H ₂ SO ₄	10 ⁻⁵
Цинк	0,25 г-мол/л ZnSO ₄ +H ₂ SO ₄	10 ⁻⁵
H ₂ (на никеле)	0,5 г-мол/л H ₂ SO ₄ +1 г-мол/л NiSO ₄	10 ⁻⁷
H ₂ (на палладии)	0,1 г-мол/л H ₂ SO ₄	2·10 ⁻⁵
H ₂ (на ртути)	0,1 г-мол/л H ₂ SO ₄	6·10 ⁻¹²
H ₂ (на цинке)	1,0 г-мол/л H ₂ SO ₄	10 ⁻¹¹

Количественные закономерности скорости процессов нейтрализации ионов и ионизации атомов на границе электрод—электролит были впервые получены Эрдей-Груцем и Фольмером и развиты А. Н. Фрумкиным в современную теорию кинетики электродных реакций.

Поскольку скорость реакций (I-1) и (I-2) не бесконечно велика, естественно предположить, что для их протекания, как и для протекания любой химической реакции, требуется определенная энергия активации и, следовательно, для электрохимических реакций должно быть справедливо основное уравнение кинетики химических реакций

$$v = k a_1 a_2 \dots e^{-\frac{U_a}{RT}} \quad (1-3)$$

где v — скорость реакции;

k —константа скорости;

a_1, a_2 —активности реагирующих ионов;

U_a —энергия активации;

R —газовая постоянная;

T —абсолютная температура.

Однако закономерности, которым подчиняются электрохимические реакции, должны иметь не только общие черты, но и принципиальные отличия от закономерностей скорости реакций между нейтральными частицами. Законы кинетики электродных реакций должны отражать тот факт, что реакция нейтрализации или ионизации происходит между электрически заряженными частицами в условиях воздействия мощного электрического поля двойного слоя на границе металл—электролит, достигающего сотен миллионов вольт на 1 см. Количественно это воздействие учитывается изменением энергии активации с изменением потенциала электрода.

Учет влияния величины скачка потенциала в двойном слое на энергию активации процессов приводит для достаточно кон-

центрированных растворов к следующим выражениям для скоростей разряда i_p катионов и ионизации $i_{и}$ атомов

$$i_p = I_0 a^{1-\alpha} \cdot e^{-\frac{\alpha z F (\varphi - \varphi_p)}{RT}} \quad (1-4)$$

$$i_{и} = I_0 a^{\beta} \cdot e^{\frac{\beta z F (\varphi - \varphi_p)}{RT}} \quad (1-5)$$

где a — активность разряжающихся ионов;

α и β — коэффициенты переноса, в сумме всегда равные единице;

φ — потенциал работающего электрода;

φ_p — равновесный потенциал того же электрода;

I_0 — стандартный ток обмена (при $a=1$):

$$I_0 = k e^{-\frac{\alpha z F \varphi_0}{RT}} \cdot e^{\frac{U_a}{RT}} \cdot e^{-\frac{\gamma z F \varphi_{нзп}}{RT}} \quad (1-6)$$

В уравнении (1-6) φ_0 — стандартный потенциал, k — константа, $\varphi_{нзп}$ — потенциал нулевого заряда поверхности, U_a — энергия активации.

Уравнения (1-4) и (1-5), каждое в отдельности, характеризуют зависимость скорости реакции разряда катионов или ионизации металла от потенциала электрода. Скорость же катодного (или анодного) процесса в целом, т. е. сила тока во внешней цепи, измеряемая амперметром, будет определяться разностью между скоростями этих отдельных реакций. В частности, скорость катодного процесса выделения металла, выраженная через катодную плотность тока D_k , будет равна:

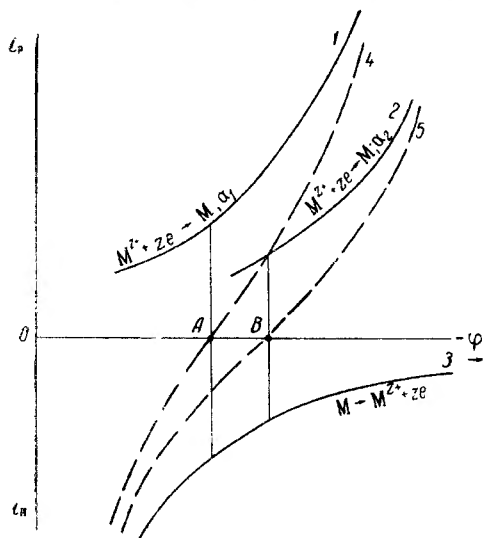


Рис. 1. Поляризационные кривые ионизации и разряда.

$$D_k = i_p - i_{и} \quad (1-7)$$

Из выражений (1-4) и (1-5) следует, что сдвиг потенциала электрода в электроотрицательную сторону приводит к увеличению скорости реакции разряда i_p и уменьшению скорости реакции ионизации $i_{и}$, и, следовательно, обуславливает повышение скорости катодного выделения металла. На рис. 1 представлены

поляризационные кривые ионизации и разряда. На этом рисунке уравнения (I-4) и (I-5) графически интерпретированы кривыми 1, 2 и 3, причем скорость реакции разряда дана для активностей a_1 и a_2 катионов металла в электролите (кривые 1 и 2). Кривые 4 и 5 построены по уравнению (I-7) как разность кривых 1 или 2 и 3. Точки А и В соответствуют равновесным потенциалам электрода ($i_p = i_n$) при активностях a_1 и a_2 ($a_1 > a_2$).

Как видно из рис. 1, увеличение активности ионов металла сдвигает равновесное значение потенциала в электроположительную сторону, при этом ток обмена возрастает. Кривые 4 и 5 соответствуют величинам катодной плотности тока процесса разряда—выше оси абсцисс (4—для активности a_1 , а 5—для активности a_2) и анодной плотности тока процесса ионизации—ниже оси абсцисс. Кривая 4 идет круче, чем кривая 5. Это означает, что большая активность ионов металла (больше величина тока обмена) обеспечивает более быстрое возрастание скорости выделения или растворения металла с изменением потенциала электрода.

При значительных отклонениях потенциала электрода в отрицательную сторону от равновесного его значения ввиду возрастания i_p и уменьшения i_n (рис. 1) результирующая катодная плотность тока будет практически равна

$$D_k \approx i_p$$

или

$$D_k = I_0 a^{1-\alpha} e^{-\frac{\alpha z F (\varphi - \varphi_p)}{RT}} \quad (I-3)$$

Величина $(\varphi - \varphi_p)$ в уравнении (I-8), равная разности между потенциалом работающего катода и равновесным потенциалом этого же электродного процесса, показывает, насколько должен быть удален потенциал электрода от равновесного значения для обеспечения скорости катодного выделения металла D_k . Эта величина называется *перенапряжением (поляризацией)* $\Delta\varphi_k$. Так как φ более отрицателен, чем φ_p , то $\Delta\varphi_k < 0$. Логарифмируя и решая уравнение (I-8) относительно перенапряжения, получим:

$$\Delta\varphi_k = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{D_k}{I_0} \nrightarrow \frac{RT(1-\alpha)}{\alpha z F} \ln a \quad (I-9)$$

При постоянстве активности разряжающихся ионов уравнение (I-9) превращается в известное уравнение Тафеля

$$\Delta\varphi_k = a - b \lg D_k \quad (I-10)$$

где a и b —константы.

Поляризация, вызванная замедленностью реакций разряда и ионизации, закономерности которой были только что рассмотрены, оказывает значительное влияние на протекание катодных и анодных процессов. Однако опыт показывает, что катодное выде-

ление некоторых металлов, таких, как медь, ртуть, олово, происходит при значительных скоростях уже при самых небольших отклонениях потенциала в отрицательную сторону от равновесного значения. Тем не менее, при продолжительном электролизе, особенно при больших плотностях тока, и в этих случаях может наблюдаться значительная поляризация, которая, однако, имеет уже другую природу, связанную с замедленным поступлением разряжающихся ионов к поверхности электрода. Этот тип поляризации называют *концентрационной поляризацией*.

Если электрод катодно поляризован и на нем идет процесс выделения металла из раствора, то при плотности тока D_k (протекающего через катод в единицу времени на единице площади катода) будет разряжаться и выделяться в кристаллическую решетку $\frac{D_k}{zF}$ z -ионов катионов. Таким образом, в прикатодном пространстве концентрация ионов будет убывать со скоростью $\frac{D_k}{zF}$.

Эта убыль катионов будет возмещаться переносом катионов током. Поскольку, однако, число переноса катиона меньше единицы, то поступление катионов к катоду будет меньше их убыли у катода в результате разряда. Следовательно, у катода концентрация разряжающихся ионов будет меньше, чем в объеме раствора, причем тем меньше, чем больше плотность тока.

При увеличении плотности тока может, наконец, наступить такой момент, когда концентрация ионов у поверхности станет равной нулю. При этом все ионы, которые могут подаваться в единицу времени к поверхности катода, немедленно разряжаются. Дальнейшее увеличение поляризации уже не приведет к росту плотности тока, так как диффузия не будет в состоянии обеспечить поступление соответствующего количества ионов к поверхности (при нулевой концентрации ионов у поверхности диффузия ионов из толщи раствора к поверхности максимальна). Плотность тока становится в этих условиях постоянной и независимой от потенциала. Такую плотность тока называют *предельной плотностью тока* и рассчитывают по уравнению

$$D_{np} = \frac{\Delta z F C}{\delta (1 - n_k)} = k_d C \quad (1-11)$$

где Δ — коэффициент диффузии;

z — валентность;

F — константа Фарадея;

C — концентрация в объеме;

δ — толщина диффузионного слоя;

n_k — число переноса катиона;

k_d — константа скорости диффузии.

Таким образом, предельная плотность тока растет прямо пропорционально концентрации разряжающихся ионов.

Константа скорости диффузии (a , следовательно, и предельная плотность тока) возрастает с повышением температуры и скорости перемешивания раствора. Следовательно, с ростом температуры и увеличением интенсивности перемешивания электролита концентрационная поляризация снижается.

Уравнение, связывающее величину концентрационной поляризации с плотностью тока, имеет вид:

$$\Delta \varphi_k = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{D_k}{D_{np}} \right) \quad (I-12)$$

На скорость катодного процесса выделения металла может оказывать влияние также замедленное протекание третьей стадии — образования кристаллических зародышей из разрядившихся атомов металла.

Явление это называется *кристаллизационной поляризацией*, однако случаи, когда оно лимитирует скорость катодной реакции, относительно редки (например, выделение свинца).

Независимо от характера поляризации с увеличением катодной плотности тока величина поляризации повышается. Во всех случаях повышение температуры снижает поляризацию. Состав раствора также влияет на величину поляризации, причем зависимости здесь не имеют общего характера.

Влияние посторонних ионов. При техническом электролизе в электролите, помимо тех ионов, которые непосредственно участвуют в электродных процессах, присутствуют всегда в виде загрязнений или вводимых с определенной целью добавок те или иные «нейтральные» катионы и анионы, не разряжающиеся на электродах. Однако эти ионы в ряде случаев оказывают существенное влияние на течение электролиза. Посторонние ионы влияют на коэффициент активности и следовательно на поляризацию выделяемого металла.

Реакция разряда катионов на катоде сопровождается их дегидратацией.

Если вводимые в раствор «нейтральные» катионы обладают большей энергией гидратации, чем «основные» катионы, то последние будут в той или иной степени дегидратироваться и переходить в гидратные комплексы иной структуры, что скажется на скорости выделения металла и изменит величину перенапряжения (Н. А. Изгарышев).

«Нейтральные» ионы могут образовывать химические соединения с «основными» ионами (комплексы, двойные соли и пр.), изменяя природу разряжающихся катионов и влияя тем самым на характер катодного процесса. Кроме того, нейтральные ионы могут внедряться в двойной электрический слой, облегчая или затрудняя разряд ионов выделяемого металла.

§ 2. Условия катодного выделения водорода и теория выхода по току

Многие металлы обладают более электроотрицательными значениями стандартных потенциалов, чем водород. Поэтому при электролизе водных растворов на первый взгляд невозможно выделить такие металлы в сколько-нибудь заметных количествах. Это становится возможным в тех случаях, когда выделение водорода на катоде сопровождается значительным перенапряжением. Кроме того, в реальных условиях электролиза, увеличивая концентрацию ионов основного металла, сдвигают его потенциал в электроположительную сторону, а, уменьшая концентрацию ионов водорода (увеличивая pH), сдвигают равновесный потенциал

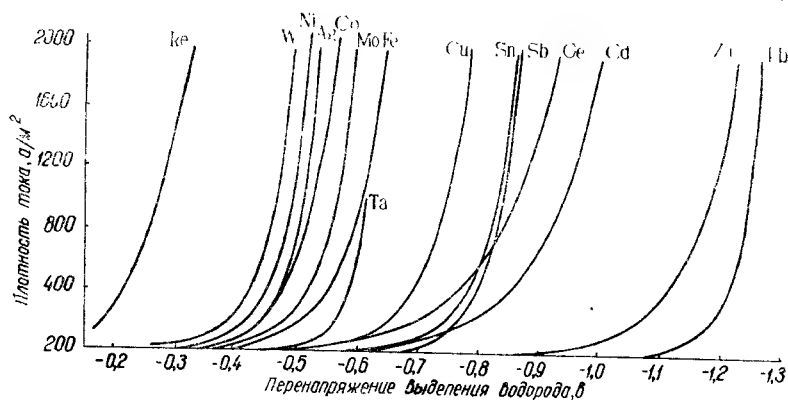


Рис. 2. Кривые перенапряжения выделения водорода на разных металлах в 2 н. растворе H_2SO_4 при 25° .

водородного электрода в сторону электроотрицательных значений и таким образом сближают значения равновесных потенциалов водорода и электроотрицательного металла. Снижение концентрации ионов водорода (до достижения нейтральной реакции раствора) не только сдвигает равновесный потенциал в электроотрицательную сторону, но и увеличивает перенапряжение, так как при этом уменьшается ток обмена.

Водородное перенапряжение при прочих равных условиях зависит от материала электрода; оно больше всего на ртути, несколько меньше на цинке и гораздо меньше на никеле.

Одним из главных факторов, определяющих величину водородного перенапряжения, и легко регулируемым является плотность тока. Связь ее с перенапряжением для не очень малых плотностей тока выражается уравнением (I-9). Зависимость перенапряжения выделения водорода от плотности тока для разных металлов, по данным А. Г. Печерской и В. В. Стендера, представлена на рис. 2. Совместное выделение водорода с основным металлом

ведет к снижению катодного выхода по току металла. Другой причиной снижения выхода по току могут явиться процессы восстановления ионов высших степеней окисления до низших степеней окисления (например, $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$).

Количественная оценка величины выхода по току может быть выполнена следующим образом. Допустим, что на катоде идет выделение только металла и водорода.

Если катодный выход по току металла $\eta_{\text{кМ}}$ (в долях единицы), то

$$\eta_{\text{кМ}} = \frac{D_{\text{М}}}{D_{\text{к}}} = \frac{D_{\text{М}}}{D_{\text{М}} + D_{\text{Н}_2}} \quad (1-13)$$

где $D_{\text{М}}$ —плотность тока, расходуемого на выделение металла;
 $D_{\text{Н}_2}$ —та же величина для водорода;
 $D_{\text{к}}$ —общая катодная плотность тока.

Из уравнения (1-13) видно, что зависимость выхода по току от различных факторов будет определяться скоростью изменения $D_{\text{Н}_2}$ и $D_{\text{М}}$ с этим фактором (например, потенциалом, температурой, концентрацией). Если скорость возрастания $D_{\text{Н}_2}$ будет больше скорости возрастания $D_{\text{М}}$, то выход по току металла будет падать. Наоборот, выход по току металла будет расти с ростом этого фактора, если скорость возрастания $D_{\text{Н}_2}$ будет меньше, чем $D_{\text{М}}$.

§ 3. Совместный разряд ионов основного металла и примесей

При техническом электролизе раствор электролита, помимо ионов основного металла, неизбежно содержит более или менее заметное количество катионов примесей. Такими примесями могут являться как сопутствующие основному металлу в исходной руде компоненты, которые недостаточно полно удаляются в ходе предшествующих металлургических переделов, так и загрязнения, вносимые аппаратурой, технической водой и пр.

К чистоте катодного металла, получаемого в гидроэлектрометаллургическом переделе, предъявляют высокие требования. Совместное осаждение с основным металлом заметных количеств примесей недопустимо, и потому электролит подвергают дополнительной очистке. Степень очистки от той или иной примеси целиком определяется электрохимическим поведением ее при данном режиме катодного выделения основного металла. В ряде случаев предельно допустимые количества примесей в электролите не должны превышать 10^{-3} — 10^{-6} г-мол/л. Понижение концентрации приводит к резкому сдвигу равновесного потенциала примеси в сторону электроотрицательных значений. Кроме того, малая концентрация примеси обуславливает большую величину перенапряжения при ее выделении (ср. уравнение 1-9).

С другой стороны, процесс выделения примеси при электролизе часто облегчается деполяризацией, благодаря которой примесь выделяется при потенциалах более положительных, чем это необходимо для выделения металла примеси в чистом виде.

Все примеси можно разделить на две группы. К первой группе относятся примеси, которые в условиях электролиза разряжаются на предельном токе. Скорость разряда ионов таких примесей больше, чем скорость разряда основного металла, и, следовательно, относительное содержание их в металле будет больше, чем

в растворе. Ко второй группе относятся все те примеси, ионы которых при заданных условиях не разряжаются на предельном токе. Относительное содержание таких примесей в катодном осадке меньше, чем в растворе. Предположим, что в растворе, помимо основного металла, находятся две примеси, для одной из которых потенциал выделения более положителен, чем для основного металла, для другой — более отрицателен. Увеличивая по абсолютной величине потенциал катода (делая его более электроотрицательным), мы достигнем значения φ_p (рис. 3), при котором начнется выделение более электроположительной примеси (кривая 2).

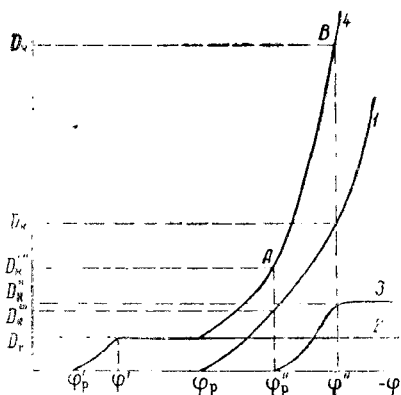


Рис. 3. Схема, поясняющая совместный разряд ионов основного металла с химической поляризацией и примесей на предельном токе (кривая 4 — суммарная кривая).

Так как концентрация примеси мала, то при скорости выделения D_k' (при потенциале катода φ') появится предельный диффузионный ток, и скорость выделения будет оставаться неизменной, несмотря на возрастание катодного потенциала. По достижении катодного потенциала φ_p на электроде начнется разряд ионов основного металла, причем по мере роста потенциала катода скорость выделения будет непрерывно расти (кривая 1). При скорости выделения основного металла, равной D_k''' , когда общая катодная плотность тока равна $D_k''' + D_k'$, что отвечает точке A на суммарной кривой 4, потенциал катода достигнет потенциала выделения более электроотрицательной примеси φ_p'' . При этом начнется выделение этой примеси, которое будет идти с возрастающей скоростью, пока не достигнет величины D_k'' (при потенциале катода, равном φ_p''). Эта плотность тока будет являться предельной для электроотрицательной примеси. Таким образом, при потен-

циале катода φ'' общая плотность тока равна $D_{\text{к}} + D_{\text{к}}^{\text{пр}} + D_{\text{к}}'$ и отвечает точке B на кривой 4. При этом обе примеси будут выделяться на предельной плотности тока. Дальнейшее возрастание потенциала приведет к увеличению скорости выделения основного металла при неизменных скоростях выделения примесей—и электроположительной и электроотрицательной—и, следовательно, приведет к повышению чистоты катодного осадка.

Содержание i -той примеси в катодном осадке будет

$$A_i = \frac{D_i}{D_i + D_{\text{М}}} \quad (I-14)$$

где D_i —скорость разряда ионов примеси;

$D_{\text{М}}$ —скорость разряда ионов основного металла.

Так как $D_i \ll D_{\text{М}}$, а $D_{\text{М}} = \eta_{\text{кМ}} D_{\text{к}}$, то:

$$A_i = \frac{D_i}{\eta_{\text{кМ}} D_{\text{к}}} \quad (I-15)$$

Если примесь выделяется на предельном токе, то согласно уравнению (I-11) $D_i = \kappa_{\text{д}i} c_i$ и

$$A_i = \frac{\kappa_{\text{д}i} c_i}{\eta_{\text{кМ}} D_{\text{к}}} \quad (I-16)$$

Из уравнения (I-16) следует, что содержание в катодном осадке примеси, разряжающейся на предельном токе, будет снижаться с уменьшением ее концентрации в электролите, увеличением плотности тока и выхода по току и уменьшением константы скорости диффузии $\kappa_{\text{д}i}$. Константы скорости диффузии $\kappa_{\text{д}}$ для всех двухвалентных металлов практически одинаковы. В уравнение (I-16) не входят больше никакие величины, характеризующие индивидуальные особенности примеси и основного металла. Следовательно, степень загрязнения катодного осадка примесями двухвалентных металлов, присутствующими в электролите, в том случае, если они разряжаются на предельном токе, не зависит практически ни от природы этих примесей, ни от природы основного металла. Разряд ионов примеси на предельном токе тем более вероятен, чем электроотрицательнее основной металл и чем больше поляризация при его выделении. Если примесь разряжается не на предельном токе, то получаются весьма сложные зависимости, которые здесь не рассматриваются.

Иногда загрязнение катодного осадка примесями может привести к резкому падению выхода по току. Это наблюдается в тех

случаях, когда выделение основного металла с допустимым выходом по току основано на большой величине перенапряжения водорода на этом металле, а соосажающиеся примеси обладают малым водородным перенапряжением. Такое положение наблюдается, например, при электролизе цинка или марганца из загрязненных растворов.

§ 4. Некоторые вопросы электрокристаллизации металлов на катоде*

В гидроэлектрометаллургических процессах качество катодного осадка определяется в первую очередь содержанием в основном металле примесей; структура осадка играет подчиненную роль. Структура катодного осадка, получаемого электролизом, должна при возможно большей толщине осадка обеспечить механическую прочность и плотность, а также достаточно гладкую поверхность осадка. Структура и внешний вид катодного осадка зависят от целого ряда факторов, характеризующих режим электролиза: плотности тока, температуры, концентрации и состава электролита.

Увеличение концентрации соли осаждаемого металла в электролите и повышение температуры электролита, как правило, приводят к получению более гладких осадков. Перемешивание (циркуляция) электролита обеспечивает более интенсивное и равномерное поступление разряжающихся ионов к поверхности катода, что благоприятствует получению ровных осадков. При повышении плотности тока обычно происходит неравномерное осаждение металла на поверхности, появление дендритов по поверхности катодных листов и особенно по его кромкам.

Характер осадка в сильной степени зависит от наличия в электролите поверхностно-активных веществ. Очень небольшие содержания таких веществ в растворе приводят к образованию прочных гладких мелкокристаллических осадков.

§ 5. Условия анодного растворения металлов и разряда анионов **Пассивность**

При электролитическом рафинировании материал анода в основном содержит тот металл, который выделяется на катоде, и анодный процесс сводится к растворению этого металла. Электрохимическая кинетика этого растворения, если наиболее медленной стадией является разряд ионов и ионизация атомов металла, приводит к закономерностям, аналогичным тем, которые наблюдаются при рассмотрении химической поляризации при катодном выделении (стр. 11). В случае анодного растворения металла

* Более детально этот вопрос рассмотрен на стр. 145—155.

скорость реакции ионизации выше скорости реакции разряда, и потенциал электрода смещен в положительную сторону от равновесного значения (рис. 1).

Скорость анодного процесса растворения, таким образом, равна

$$D_a = i_n - i_p \quad (1-17)$$

или, при значительном отклонении от равновесного потенциала, когда $i_n \gg i_p$, согласно (1-5):

$$D_a = i_n = I_0 a^{\beta} e^{\frac{\beta z F (\varphi - \varphi_p)}{RT}} \quad (1-18)$$

Необходимо заметить, что если $\Delta \varphi_k$ —всегда величина отрицательная ($\varphi_p > \varphi$), то $\Delta \varphi_a$ —всегда положительная.

Анодное перенапряжение, как и катодное, увеличивается (по абсолютной величине) с ростом плотности тока, при этом меньшим токам обмена соответствуют большие перенапряжения. Те металлы, которым свойственно малое перенапряжение при катодном выделении (велик ток обмена), обладают малым перенапряжением при анодном растворении, и наоборот.

Существенным моментом, влияющим на процесс электролиза, является растворение анода с образованием катионов различной валентности. Это наблюдается в тех случаях, когда металл анода в соединениях может проявлять разную валентность (например, медь). В таких случаях при протекании тока растворение анода в первую очередь будет происходить с образованием ионов той валентности, при которой реакция ионизации



имеет наиболее отрицательный потенциал. С увеличением плотности тока, однако, вследствие поляризации потенциал анода будет становиться более положительным. В результате может начаться растворение анода с образованием ионов другой валентности, при которой потенциал ионизации более положителен. Чем больше поляризация, тем больше возможность протекания второй реакции.

Если анодное перенапряжение обусловлено как электрохимической, так и концентрационной поляризацией, то последняя определяется возрастанием концентрации катионов металла в прианодном пространстве. Пределом возрастания является насыщение анолита солью растворяющегося металла, после чего начинается кристаллизация ее из электролита и на аноде образуется осадок выпавшей из насыщенного раствора соли. Поскольку кристаллы солей имеют ничтожную электропроводность, то выделение осадка приводит к резкому возрастанию сопротивления на границе анод—раствор и к падению плотности тока (рис. 4).

Образующаяся на аноде пленка соли обуславливает так называемую *солевую пассивацию*. Но эта причина возникновения пассивности не является единственной. На аноде в большинстве случаев, особенно при значительном увеличении анодного потенциала, появляется возможность разряда ионов гидроксидов. Образующийся при этом атомарный кислород, реагируя с металлом анода, образует пленку на его поверхности, которая экранирует поверхность и приводит к устойчивой окисной пассивации электрода. Для депассивации анода необходимо разрушить окисную пленку.

На пассивацию электрода влияют плотность тока, кислотность раствора, наличие в нем окислителей, температура, присутствие посторонних ионов. Действие этих факторов на разные металлы неодинаково. Так, например, наличие ионов хлора затрудняет пассивацию железа, никеля, кобальта и других металлов. Но не мешает пассивации оловянного анода. Металлы группы железа легче пассивируются в щелочной среде, а такие, как молибден и вольфрам, — в кислой и т. д.

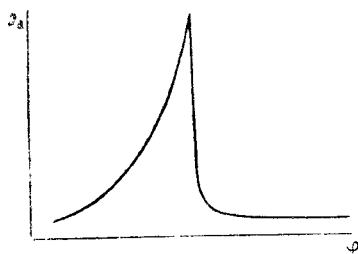
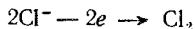
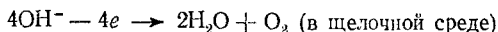
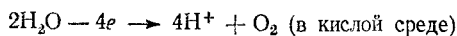


Рис. 4. Поларизационная кривая при наличии пассивности.

Поэтому в каждом отдельном случае при возможной пассивации следует учитывать индивидуальные особенности материала анода.

Наряду с растворением металла на аноде возможны процессы разряда анионов или окисления ионов низшей степени окисления до высшей (например, $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$). Обе реакции приводят к снижению анодного выхода по току.

В практике гидроэлектрометаллургии наибольшее значение имеют процессы выделения кислорода и иногда хлора согласно реакциям:



Разряд анионов серной кислоты ($2\text{SO}_4^{2-} - 2e \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) возможен только при очень больших электроположительных потенциалах, которые в условиях гидроэлектрометаллургических процессов не достигаются.

При электроэкстракции разряд анионов является доминирующим анодным процессом. Собственно анод при этом играет роль передатчика тока, и процесс должен протекать так, чтобы не допустить растворения анода. Напротив, при электролитическом

рафинировании следует противодействовать разряду анионов на аноде, так как в этом случае необходимо анод растворить.

§ 6. Анодное растворение многофазного сплава и шламообразование

Аноды, используемые в технике, кроме основного металла, содержат примеси. Компоненты, составляющие материал анода, могут образовывать разные фазы, твердые растворы или химические соединения. В зависимости от этого поведение многокомпонентного анода при растворении будет различно. Если компоненты не образуют ни твердых растворов, ни химических соединений, а находятся в разных фазах, то при прохождении тока потенциал анода будет определяться наиболее электроотрицательным из компонентов, который и подвергнется растворению; в то же время более положительные компоненты растворяться не будут, так как потенциал электрода недостаточен для их ионизации. Растворение электроотрицательного компонента приведет к тому, что частицы нерастворившихся компонентов, потеряв связь с анодом, выпадут в шлам. Если растворение электроотрицательного металла протекает со значительной поляризацией, то при больших плотностях тока потенциал анода может сдвинуться в область более положительных значений, чем равновесный потенциал электроположительного металла. При этом начнется растворение и более электроположительного компонента.

Эти явления наблюдаются только тогда, когда электроотрицательный металл составляет большую часть материала анода. При содержании в аноде малых количеств электроотрицательного металла растворение будет идти до тех пор, пока на поверхности растворяющегося анода останется только более электроположительный компонент. Затем (если поддерживать постоянную плотность тока) потенциал электрода возрастет и начнется растворение более благородной составляющей. Растворение будет протекать, пока не обнажатся более глубокие слои электроотрицательного металла, и он вновь начнет растворяться и т. д.

Если компоненты анода образуют твердый раствор, то потенциал электрода будет лежать между потенциалами наиболее электроотрицательного и наиболее электроположительного металла, причем величина его будет определяться долей каждого из компонентов. Растворение такого анода начинается при этом потенциале, причем в раствор, в зависимости от индивидуальных особенностей системы, может вначале переходить либо один более отрицательный компонент, либо сразу оба. При одновременном растворении обоих компонентов в случае, если потенциал анода более отрицателен, чем равновесный потенциал более благородного металла, последний сразу же после перехода в раствор будет снова разряжаться на аноде, образуя мелкодисперсный шлам или губчатый осадок на электроде.

§ 7. Баланс напряжения на ванне и баланс тока

Теоретически процесс электролиза должен начаться, когда напряжение, приложенное к ванне, превысит хотя бы на бесконечно малую величину напряжение разложения (т. е. разность равновесных потенциалов анодной и катодной реакции в данных условиях).

При этом действительно будет происходить электролиз, но с бесконечно малой скоростью. Для того чтобы увеличить скорость процесса электролиза до практически приемлемых величин, нужно увеличить напряжение на ванне сверх напряжения разложения. Это добавочное напряжение затрачивается на преодоление омических сопротивлений и поляризации.

Следовательно, напряжение на ванне определяется выражением

$$U = \varphi_{ap} - \varphi_{kp} + \Delta\varphi_a - \Delta\varphi_k + \Sigma IR \quad (I-19)$$

где U —напряжение на ванне;

φ_{ap} —равновесный потенциал анодной реакции;

φ_{kp} —равновесный потенциал катодной реакции;

$\Delta\varphi_a$ и $\Delta\varphi_k$ —соответственно анодная и катодная поляризации (концентрационная и химическая);

ΣIR —падение напряжения в электролите, электродах, различных контактах и в диафрагме (если она есть).

Баланс тока процесса электролиза в случае катодного выделения металла выражается уравнением (за единицу времени)

$$I = I_M + I_{H_2} + I_n + I_l \quad (I-20)$$

где I —общая сила тока на ванне;

I_M —сила тока, расходуемого на выделение металла;

I_{H_2} —сила тока, расходуемого на выделение водорода;

I_n —сила тока, расходуемого на прочие катодные процессы (например, на восстановление катионов до более низкой валентности);

I_l —потери тока (короткие замыкания, утечки через стенки ванны и пр.).

Аналогичным уравнением, учитывающим силы тока, идущие на все анодные реакции, выражается баланс тока для анодных процессов с растворимыми и нерастворимыми анодами.

§ 8. Коэффициент полезного использования напряжения, тока и энергии

Для количественной характеристики энергетической эффективности работы электролитической ванны служат коэффициенты полезного использования напряжения, тока и энергии, выражае-

мые в долях единицы (или процентах). Коэффициент полезного использования напряжения равен отношению напряжения разложения E к общему напряжению U на ванне:

$$\eta_n = \frac{E}{U} = \frac{\varphi_{ap} - \varphi_{kp}}{U} \quad (I-21)$$

Коэффициент полезного использования тока (выход по току) η_T , как было указано выше, определяется из выражения

$$\eta_T = \frac{i_l}{\Sigma i} = \frac{b}{B} \quad (I-22)$$

где b и B — соответственно количества электричества, теоретически (по закону Фарадея) и практически расходуемые на единицу веса катодного продукта.

Коэффициент полезного использования энергии выражается отношением теоретически необходимого для выделения единицы продукта количества энергии W_0 к действительно израсходованному W :

$$\eta_E = \frac{W_0}{W} \quad (I-23)$$

При этом под теоретически необходимым количеством энергии понимают то количество энергии, которое требовалось бы для осаждения единицы количества металла при выходе по току, равном 100%, и при напряжении, равном напряжению разложения, т. е.

$$W_0 = b (\varphi_{ap} - \varphi_{kp}) \quad (I-24)$$

Очевидно, что:

$$\eta_E = \frac{W_0}{W} = \frac{b (\varphi_{ap} - \varphi_{kp})}{BU} = \eta_T \cdot \eta_n \quad (I-25)$$

В процессе рафинирования металлов при достаточно чистых анодах происходит только перенос металла с анода на катод и напряжение разложения равно нулю. Следовательно, для этих процессов понятия коэффициентов полезного использования напряжения и энергии теряют смысл.

§ 9. Тепловой баланс ванны

Для получения оптимальных показателей процесса электролиза необходимо поддерживать в ванне определенную температуру. Возможность интенсификации процесса повышением плотности тока в ряде случаев также определяется температурным режимом работы ванны. Поддержание температуры в электролизере на заданном уровне возможно лишь при правиль-

ном учете теплового баланса стабильно работающей ванны или серии ванн. Тепловой баланс ванны складывается из приходных и расходных статей и составляется в расчете на единицу времени.

Приходные статьи теплового баланса состоят из тепла, поступающего в ванну с электролитом, и из тепла, выделяющегося в ванне за счет омического сопротивления электролита, диафрагмы и электродов (джоулево тепло) и необратимых электрохимических процессов (поляризация).

Количество тепла, поступающего в ванну в единицу времени с электролитом, определяется скоростью протекания электролита через ванну, его температурой и теплоемкостью. Регулированием температуры поступающего электролита можно в довольно широких пределах изменять количество тепла, поступающего в ванну.

Количество тепла, выделяющегося в ванне, определяется следующим образом. Допустим, что в ванне идет только один процесс и что напряжение на ванне U , а сила тока, проходящего через ванну, I . Тогда, если допустить, что вся электрическая энергия превращается в тепло, в единицу времени (в час) в ванне выделилось бы тепла (в ккал/час):

$$Q_2 = \frac{0,239 \cdot 3600 IU}{1000} = 0,86 IU \quad (I-26)$$

Но если при электролизе происходит разложение химического соединения, то на это тратится определенное количество тепла. Если при образовании этого соединения из продуктов, получающихся на электродах, выделяется тепло q ккал/моль, то при разложении этого же соединения нужно затратить q ккал/моль. Следовательно, количество тепла, затрачиваемое в час на разложение химического соединения, будет

$$Q_1 = qm = q \frac{I}{z \cdot 26,8} \quad (I-27)$$

где m —число молей вещества, разлагаемого в ванне, в час;

z —валентность;

26,8—количество ампер-часов, необходимых теоретически для разложения 1 г-экв вещества.

Следовательно, количество тепла, выделяемого реально в ванне, будет равно:

$$Q = Q_2 - Q_1 = 0,86 IU - q \frac{I}{z \cdot 26,8} \quad (I-28)$$

Уравнение (I-28) справедливо для электролиза как с нерастворимыми, так и с растворимыми анодами. При электролизе с растворимыми анодами процесс не связан с разложением вещества, а связан только с переносом металла с анода на катод. Следовательно, здесь $q = 0$ и второй член правой части уравнения превращается в нуль.

Если в ванне идет не один процесс, а два или несколько, например, выделение цинка и водорода на катоде и кислорода на аноде (электроэкстракция цинка), то это фактически эквивалентно разложению сернокислого цинка и воды с соответствующими выходами. Уравнение (I-27) тогда примет вид

$$Q_1 = q_1 m_1 + q_2 m_2 = q_1 \frac{I \eta_T}{z_1 \cdot 26,8} + q_2 \frac{I(1 - \eta_T)}{z_2 \cdot 26,8} \quad (I-29)$$

где q_2 —тепловой эффект разложения второго вещества;
 η_T —выход по току металла.

Расходные статьи теплового баланса состоят из тепла, затрачиваемого на испарение воды из электролита, тепла, уносимого электролитом, уходящим из ванны, и из потерь с отходящими газами и брызгами, если электролиз сопровождается выделением газа. Кроме того, тепло теряется через стенки и дно ванны и с поверхности электролита.

§ 10. Экономическая плотность тока

Процесс электролиза необходимо вести с наименьшими затратами на единицу готовой продукции. Себестоимость же складывается из затрат на сырье, материалы, энергию, заработную плату производственному персоналу, цеховых расходов и амортизации.

Удельный расход электроэнергии зависит от напряжения на ванне и выхода по току: чем выше напряжение при прочих равных условиях, тем больше расход электроэнергии. Напряжение же повышается с увеличением плотности тока. Вместе с тем, чем выше плотность тока, тем больше продукции дает данный цех и, следовательно, тем меньше будут цеховые расходы и амортизационные отчисления в расчете на единицу готовой продукции. Доля заработной платы основного персонала в себестоимости снижается с ростом скорости процесса, так как при этом растет производительность труда. Затраты на сырье и материалы не зависят от плотности тока. Таким образом, себестоимость единицы продукции определяется шестью факторами, один из них растет с увеличением плотности тока, а три других падают; остальные не зависят от нее.

Такой характер изменения факторов, составляющих себестоимость, приводит к тому, что последняя оказывается минимальной при какой-то определенной плотности тока, называемой *экономической плотностью тока*. При более высоких или низких плотностях тока, чем экономическая плотность тока, себестоимость единицы продукции возрастает. Величина экономической плотности тока может меняться с изменением конкретных условий производства; эта величина имеет смысл только в условиях заданного предприятия и при постоянной программе выпуска продукции.

Стремление полнее использовать производственные мощности которые часто требуют больших капитальных затрат, иногда приводит к выбору интенсифицированных режимов работы на плотностях тока выше экономической плотности тока. При этом допускается некоторое увеличение себестоимости электролизного периода, которое, однако, перекрывается значительным снижением капитальных затрат. В других случаях экономическая плотность тока не может быть достигнута на практике из-за специфических особенностей процесса электролиза (например, отсутствие теплового равновесия в ванне, ухудшение качества поверхности металла и др.).

Глава II

ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ МЕДИ

Медь широко используется в электротехнической и радиотехнической отраслях промышленности, в производстве различных цветных сплавов (латуней, бронз, мельхиора и др.). В природе медь встречается в основном в виде сульфидных и окисленных руд. Пирометаллургическим путем рентабельно перерабатывать сульфидные руды и богатые окисленные; последние встречаются редко. Бедные окисленные руды подвергают гидрометаллургической переработке.

При пирометаллургической переработке руд электролиз применяется в качестве заключительной стадии—для рафинирования полученной огнем способом черновой меди. Электролитическое рафинирование обеспечивает практически полную очистку черновой меди от вредных примесей и позволяет извлечь из нее ряд ценных компонентов (Au, Ag, Se, Te).

При гидрометаллургической переработке медь переводится в раствор из исходной руды обработкой последней тем или иным растворителем. Из полученного раствора медь извлекают электролитическим способом. При этом образуется катодный металл высокой чистоты.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ

§ 1. Операции, предшествующие электролизу

Сульфидные медные руды вначале подвергаются обогащению. Получающиеся при этом богатые сульфидные концентраты в сыром виде или после предварительного обжига, брикетирования или спекания поступают вместе с флюсами в отражательные, шахтные или электрические рудоплавильные печи. В процессе плавки образуются два продукта: штейн—сплав сульфидов меди и железа, содержащий практически всю медь и благородные металлы, и шлак, в котором содержание ценных компонентов незначительно. Затем штейн поступает на дальнейшую переработку в конверторы. Кон-

вертор представляет собой металлургическую печь, в которой расплавленный штейн продувается воздухом. При этом железо и сера штейна окисляются и удаляются в виде шлака и газов. К концу процесса в конверторе остается только металлическая медь, которую называют черновой конверторной медью: она содержит 98,0—99,5% меди.

Конверторную медь перед электролитическим рафинированием подвергают огневому рафинированию для удаления большей части примесей, так как высокие показатели последующего электролитического рафинирования достигаются только при переработке более чистого металла, чем конверторная медь.

При огневом рафинировании через расплавленный металл продувают воздух, при этом примеси окисляются, а нерастворимые в жидкой меди их окислы всплывают на поверхность расплава, образуя кашеобразный рафинировочный шлак, который сгребают с поверхности ванны. Из металла практически полностью удаляются примеси железа, свинца, цинка, серы. Примеси никеля, сурьмы, мышьяка, висмута, селена, теллура удаляются не полностью или совсем не удаляются. Благородные металлы (золото, серебро) практически полностью остаются в рафинированном металле.

Содержание меди в металле после огневого рафинирования повышается до 99,1—99,7%. Состав анодов, отлитых из металла после огневого рафинирования на отечественных заводах, приведен в табл. 2, а по заграничным заводам в табл. 10 на стр. 42.

ТАБЛИЦА

Состав анодов для электролитического рафинирования меди на отечественных заводах

Завод	Содержание, %				
	Cu	Ni	Sb	Pb	Fe
Ишимский	99,4	0,15	0,028	0,07	0,02
Балхашский	99,6	0,02	0,003	—	0,01
Норильский	99,1	0,61	—	—	—
Кыштымский*	99,6	0,05	0,006	0,01	0,011
Московский	99,2	0,45	0,22	0,1—0,2	—

* Содержание в анодах Se и Te ~0,02%, Au ~0,012%. Bi ~0,033%. As ~0,007% и Ag ~0,14%.

§ 2. Электролиз меди. Анодный и катодный процессы

При анодном растворении возможно образование одно- и двухвалентных катионов меди:



Возможна также реакция:



Стандартные потенциалы этих реакций соответственно равны $+0,34$ в, $+0,51$ в и $+0,17$ в.

Между ионами Cu^{2+} , Cu^+ и металлической медью существует равновесие, выражаемое реакцией диспропорционирования:



На границе раздела металлическая медь—раствор CuSO_4 , содержащий 1 г-ион Cu^{2+} в 1 л раствора, в состоянии равновесия устанавливается потенциал $+0,34$ в.

Согласно реакции (II-4), в растворе при равновесии образуется некоторое количество ионов одновалентной меди за счет растворения металлической меди. Эту равновесную концентрацию Cu^+ можно определить из константы равновесия реакции (II-4):

$$K = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ (при } 25^\circ)$$

откуда

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{[\text{Cu}^{2+}] \cdot 1 \cdot 10^{-6}} = 10^{-3} \sqrt{[\text{Cu}^{2+}]} \text{ г-ион/л}$$

Следовательно, в состоянии равновесия концентрация ионов Cu^+ в растворе, содержащем 1 г-ион/л Cu^{2+} , примерно в тысячу раз меньше, чем концентрация ионов Cu^{2+} .

В соответствии с этим равновесный окислительно-восстановительный потенциал $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ сдвинется в электроположительную сторону и будет равен

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = +0,17 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = +0,17 + 0,059 \lg 10^3 \approx +0,34 \text{ в}$$

т. е. станет равен обратимому потенциалу Cu/Cu^{2+} .

Потенциал Cu/Cu^+ сдвинется в электроотрицательную сторону по отношению к своему стандартному значению и также станет равным $+0,34$ в:

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^+} = +0,51 + 0,059 \lg [\text{Cu}^+] = +0,51 + 0,059 \lg 10^{-3} \approx +0,34 \text{ в}$$

Таким образом, в состоянии равновесия потенциалы всех трех реакций (II-1), (II-2) и (II-3) равны друг другу.

На рис. 5 даны поляризационные кривые катодных и анодных реакций, соответствующих уравнениям (II-1), (II-2) и (II-3). Кривые 1, 2, 3, 1', 2', 3' отвечают концентрациям (активностям) ионов, равным единице. В действительности в растворе равновесного состава концентрация Cu^+ много меньше единицы. Поэтому катодная поляризационная кривая 2 реакции $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$ будет сдвинута вниз (кривая 2''), а анодная поляризационная кривая 3'

реакции $\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ будет сдвинута вверх (кривая 3"). Ток обмена реакций (II-2) и (II-3) при равновесном потенциале $+0,34$ в будет выражаться отрезками AB и AC . Отрезки AB и AC соответственно равны отрезкам AB' и AC' .

При анодной поляризации медного электрода до потенциала, например φ_a , баланс катодных и анодных реакций будет нарушен.

Вследствие этого анодные реакции будут протекать с большей скоростью, чем при равновесии, а катодные—с меньшей. В результате анодной реакции (кривая 2') $\text{Cu} - e \rightarrow \text{Cu}^+$ будут образовываться ионы Cu^+ , а в результате другой анодной реакции $\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (кривая 3")—исчезать. Совершенно аналогичное положение имеет место и с катодными реакциями, определяемыми кривыми 3 и 2".

Сумма скоростей реакций образования ионов Cu^+ (кривые 2' и 3) при анодной поляризации будет больше, чем сумма скоростей реакций, приводящих к исчезновению Cu^+ (кривые 2" и 3"). В результате у анода концентрация ионов Cu^+ становится выше равновесной. А это приведет к протеканию реакции (II-4) слева направо с образованием у анода медного порошка. С увеличением плотности тока избыточная концентрация у анода Cu^+ будет увеличиваться и, следовательно, будет расти доля порошковой меди в шламе.

При катодной поляризации наблюдаются обратные явления. Катодные реакции будут протекать с большей скоростью, чем при равновесном потенциале, а анодные—с меньшей. Поэтому на катоде будет идти процесс разряда Cu^+ до металла. Сумма анодных и катодных скоростей реакций образования Cu^+ оказывается меньше, чем сумма скоростей реакций, приводящих к исчезновению Cu^+ . Поэтому у катода концентрация Cu^+ оказывается меньше, чем отвечает равновесию по реакции (II-4). Снижению концентраций Cu^+ у катода способствует еще то обстоятельство, что ионы Cu^+ , образовавшиеся на аноде и попавшие в толщу раствора, окисляются растворенным в нем кислородом воздуха по реакции:

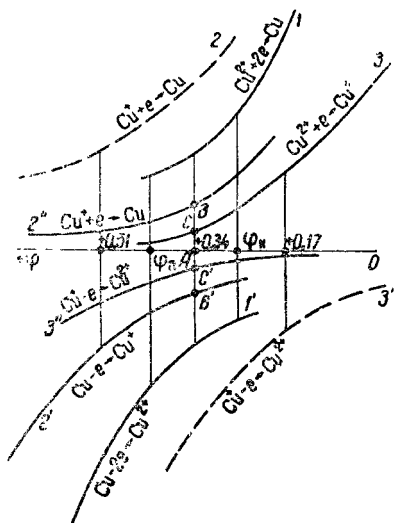
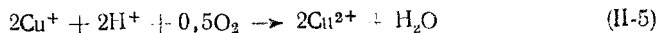
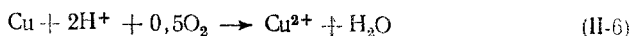


Рис. 5. Схема поляризационных кривых процесса электролитического рафинирования меди.

Пониженная против равновесной концентрация Cu^+ у катода приводит к протеканию реакции (II-4) справа налево до достижения равновесной концентрации Cu^+ , т. е. к некоторому растворению уже образовавшейся на катоде меди, или к протеканию реакции (II-3) справа налево до достижения той же равновесной концентрации Cu^+ , т. е. к неполному восстановлению.

Растворение части меди на аноде в виде ионов Cu^+ приводит к анодному выходу по току больше 100%, если считать, что процесс растворения идет только с образованием ионов Cu^{2+} . Повышению растворения меди на аноде и кажущемуся росту выхода по току способствует также реакция растворения металлической меди в кислоте в присутствии растворенного кислорода:



Реакции (II-5) и (II-6), повышающие анодный выход по току, снижают катодный выход по току, так как приводят к растворению катодного осадка или неполному восстановлению Cu^{2+} . Поэтому в процессе электролиза происходит обогащение электролита ионами меди и обеднение ионами водорода.

Медь обладает большим током обмена, поэтому поляризация при анодном растворении и катодном выделении невелика. В производственных условиях электродные процессы идут в интервале потенциалов $+0,2 \div +0,5\text{в}$. Следовательно, в практических условиях побочные процессы, связанные с выделением водорода на катоде или кислорода на аноде, невозможны.

Рассмотрим теперь поведение в ходе электролиза примесей, содержащихся в аноде. Все примеси, присутствующие в анодном металле, по их поведению могут быть подразделены на три группы:

- 1) металлы, более электроотрицательные, чем медь, и растворимые в сернокислом растворе;
- 2) металлы, более электроположительные, чем медь, и металлы, нерастворимые в сернокислом растворе;
- 3) металлы, близко стоящие к меди в ряду напряжений, частично растворимые в сернокислом растворе.

К первой группе примесей относятся железо, цинк, никель, кобальт. Эти металлы растворяются на аноде и вследствие растворимости их сернокислых солей остаются в электролите. Потенциалы выделения этих примесей намного отрицательнее потенциала выделения меди, поэтому их осаждения на катоде не происходит. Вследствие этого электролит постепенно обогащается ионами железа, цинка, никеля и кобальта.

Большое накопление металлов первой группы в электролите может существенно расстроить ход электролиза. Значительные количества сульфатов железа, никеля, кобальта и цинка в растворе снижают растворимость сульфата меди, вследствие чего элек

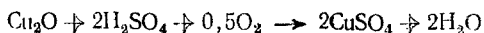
гидроксид может оказаться пересыщенным по основному металлу, и сульфат меди станет выпадать в осадок. Вначале это произойдет у анода, где концентрация растворяющихся металлов выше, чем в толще раствора. Кристаллизация солей в прианодном пространстве ведет к частичной солевой пассивации анода, что создает неравномерность в его растворении и обуславливает возрастание поляризации.

Участие катионов электроотрицательных металлов в переносе тока снижает и без того более низкую по сравнению со средней концентрацию меди в прикатодном пространстве, что приводит к росту концентрационной поляризации у катода.

Ко второй группе примесей относятся благородные металлы (золото, серебро), а также селен, теллур, сера, кислород, свинец и олово. Все эти примеси выпадают в шлам, однако причины перехода их в шлам различны.

Золото не растворяется на аноде и осыпается в шлам. Серебро в незначительной степени растворяется в электролите, а в основном переходит в шлам. Для осаждения растворившегося серебра в электролите должны находиться в небольшом количестве ионы хлора (0,3—0,5 г/л).

Селен, теллур, сера и кислород находятся в анодах в виде соединений с медью Cu_2Se , Cu_2Te , Cu_2S и Cu_2O . Селенид, теллурид и сульфид меди нерастворимы в разбавленном сернокислом растворе и непосредственно с анода выпадают в шлам. Закись меди Cu_2O частично растворяется в присутствии кислорода воздуха в серной кислоте:



Этот процесс приводит к обеднению раствора серной кислотой и обогащению его медью.

Частично закись меди растворяется с образованием медного купороса и меди:



Эта реакция, помимо обеднения электролита серной кислотой и обогащения его медью, вызывает увеличение количества шлама за счет выпадения из раствора порошка металлической меди.

Свинец и олово полностью анодно растворяются, но в электролите образуют труднорастворимые соединения—сульфат свинца и метаоловянную кислоту— и выпадают в осадок.

Таким образом, в основном все примеси второй группы переходят в шлам. Тем не менее, некоторое количество этих примесей осаждается на катоде. Объясняется это тем, что часть зерен шлама образуется в высокодисперсной форме, очень медленно осаждающаяся на дно ванны и при подходе к катоду механически увлекается

Распределение анодных примесей и меди между электролитом, катодной медью и шламом

	Содержание примеси, %												Медь, %
	1-я группа			2-я группа						3-я группа			
	Ni	Zn	Fe	Au	Ag	Te	Se	Pb	Sn	As	Sb	Bi	
75—100	100	100	>99,5	>98,0	>99,0	>99,0	>99,0	>99,0	>99,0	55—75	10—60	20—30	1—2
25—0	—	—	—	<0,5	<2,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	40—20	90—40	80—60	0,1—0,2
0,5	—	—	—							10	10	10	99—98
Электролит													
Шлам													
Катод													

в осадок кристаллизующейся медью. Перемешивание электролита способствует такому соосаждению, так как замедляет процесс отстаивания шлама.

К третьей группе примесей относятся мышьяк, сурьма и висмут. Потенциалы мышьяка, сурьмы и висмута равны соответственно $+0,29$, $+0,22$ и $+0,16$ в, т. е. более отрицательны, чем потенциал меди. Поэтому на аноде происходит полное растворение этих примесей с образованием соответствующих сульфатов. Однако в электролите сульфаты висмута и сурьмы неустойчивы и в значительной степени подвергаются гидролизу, образуя основные соли, очень мало растворимые в электролите, которые выпадают в шлам. Все же некоторое количество ионов этих металлов разряжается на катоде.

Сульфат мышьяка в растворе образует мышьяковистую кислоту. Последняя может накапливаться в электролите и вызывать загрязнение катодного осадка. Кроме того, загрязнение катода металлами третьей группы происходит за счет адсорбции чрезвычайно мелкодисперсных частичек шлама, плавающих в электролите (так называемый «плавающий» или «блуждающий» шлам).

Таким образом в катодную медь переходит до 10% примесей третьей группы от количества их в анодах. Распределение примесей при электролитическом рафинировании меди приведено в табл. 3.

§ 3. Электролит

Основные компоненты электролита для рафинирования меди—сульфат меди и серная кислота. Возможные содержания обоих этих компонентов в растворе определяются рядом факторов.

Увеличение содержания меди снижает катодную поляризацию при электролизе и способствует получению более

чистых катодных осадков. Однако при этом возрастает сопротивление электролита и увеличивается удельный расход энергии. При повышении концентрации меди усиливается также опасность местной солевой пассивации анода. Повышение концентрации серной кислоты значительно снижает удельное сопротивление электролита (табл. 4) и весьма заметно уменьшает растворимость сульфата

ТАБЛИЦА 4

Удельное сопротивление (в *ом·см*) растворов серной кислоты и сульфата меди в зависимости от концентрации (при 55°)

H ₂ SO ₄ , г/л	Cu, г/л					
	0	30	40	50	60	70
130	1,534	1,831	1,938	2,031	2,134	2,236
150	1,370	1,635	1,730	1,814	1,905	1,997
170	1,252	1,495	1,581	1,658	1,741	1,825
190	1,154	1,377	1,457	1,526	1,605	1,682
210	1,088	1,299	1,374	1,440	1,515	1,586
225	1,039	1,222	1,305	1,365	1,434	1,504

та меди в электролите (табл. 5), поэтому, максимально снижая затраты энергии (уменьшая сопротивление электролита), мы увеличиваем опасность выделения на катоде примесей. Несмотря на это, на практике пытаются увеличивать содержание в электролите серной кислоты и снижать содержание меди. Исключениями являются случаи рафинирования меди с сильно загрязненными анодами, особенно при высоком содержании в них мышьяка, сурьмы и висмута.

Помимо содержания основных компонентов электролита—сульфата меди и серной кислоты—на удельное сопротивление раствора оказывают заметное влияние также содержащиеся в нем примеси, особенно те, которые накапливаются в электролите до значительных концентраций (электроотрицательные металлы). Эквивалентная электропроводность растворов сульфатов таких наиболее быстро накапливающихся в электролите металлов—примесей, как никель и железо, примерно равна эквивалентной электропроводности раствора сульфата меди той же концентрации.

ТАБЛИЦА 5

Растворимость сульфата меди в зависимости от содержания серной кислоты в растворе (при 25°)

H ₂ SO ₄ , г/л	Cu, г/л	H ₂ SO ₄ , г/л	Cu, г/л
0	89,54	60	74,82
10	87,51	100	67,33
20	83,93	150	58,51
40	78,73	180	52,22

Поэтому для определения удельного сопротивления электролита, содержащего указанные примеси, к действительному содержанию меди в растворе добавляют такие количества ее, которые эквивалентны содержаниям никеля и железа, и по этому общему условному содержанию меди (так называемому медному эквиваленту) по таблицам определяют удельное сопротивление электролита.

Важное значение имеет также температура электролита. Повышение температуры снижает сопротивление раствора, но, с другой стороны, на поддержание высокой температуры в ванне не хватает тепла, выделяемого током, и нужны большие затраты пара. Практикой установлено, что выгоднее обеспечивать высокую температуру электролита. Однако сильное повышение температуры электролита увеличивает испарение раствора, ухудшает условия работы в цехе и усиливает химическое растворение меди, поэтому на практике температуру держат не выше 60°.

С целью получения более качественных катодных осадков на всех медеэлектролитных заводах применяется введение в электролит различного рода поверхностно-активных коллоидных добавок (столярный клей, желатин, сульфитный щелок и др.).

Состав и расход коллоидных добавок, применяемых на некоторых заводах, приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Добавка поверхностно-активных веществ в электролит

Завод	Добавки, г/т катодов		
	столярный клей	желатин	сульфит- целлюлозные щелоки
Пышминский	—	15—20	60—80
Балхашский	30—40	—	80—120
Кыштымский	—	15—20	70—100
Норильский	30	—	60
Московский	9	—	—

Обеднение раствора медью в прикатодном пространстве и обогащение в прианодном вызывают местное изменение плотности электролита, приводящее к его расслаиванию. Расслаивание, в свою очередь, ведет к неравномерности протекания электродных процессов по высоте электродов. Для устранения этих явлений электролит следует перемешивать. Так как одновременно необходимо поддерживать оптимальную температуру электролита, что осуществляют не индивидуальным подогревом в каждой ванне, а централизованным, то электролитическое рафинирование меди повсеместно ведется с проточной циркулирующей электролита, обеспечивающей полную смену электролита в ванне за 2—5 час. Подачу электролита в ванну осуществляют со скоростью 10—20 л/мин.

Подача циркулирующего электролита в ванну может быть нижняя и верхняя. В первом случае подогретый электролит по специальному карману подается в нижнюю часть ванны, (ко дну), откуда поднимается вверх и сливается. Во втором—подогретый раствор поступает на поверхность ванны а отбирается через отверстие, расположенное на высоте ~150 мм от дна.

С целью уменьшения испарения воды поверхность электролита иногда покрывают слоем масла, которое предотвращает также попадание кислорода в электролит и окисление им меди. Применение масляной защиты имеет, однако, тот существенный недостаток, что ухудшает качество катодного осадка в месте соприкосновения масла с катодом. Другой способ уменьшения испарения —покрытие ванны листами пластика. Не влияя на качество осадка, этот метод также приводит к заметному снижению испарения.

В табл. 7 приведены данные по электролитам для некоторых отечественных заводов.

Как было сказано выше, в ходе электролитического рафинирования циркулирующий электролит постепенно обогащается медью и примесями первой группы (железо, никель, цинк и др.) и обедняется серной кислотой. Предельно допустимыми концентрациями примесей в электролите (в г/л) считаются:

Ni	20—30
Fe	20—30
Zn	30
Cl ⁻	0,5
Bi	1,5
Sb	0,1

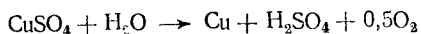
Для поддержания постоянного режима электролиза электролит приходится регенерировать, т. е. перерабатывать с целью сохранения его первоначального состава. Регенерация электролита

ТАБЛИЦА 7

Электролиты для рафинирования меди

Завод	Состав электролита, г/л						Температура, °C	Продолжительность смены, часы	Скорость циркуляции, л/мин
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	H ₂ SO ₄	Cl ⁻	Ni	Sb	As	Fe		
Пышминский	125—150	170—180	0,015—0,025	9—12	0,5—0,75	0,5—1,3	1,0—3,0	3—4	12—18
Бахашский	150—170	160—170	0,025—0,035	1—3	0,045	0,08	1,0—3,0	4,5—5	12—18
Норильский	150—190	150—160	—	30—35	—	—	1,0—3,0	5	15
Кыштымский	140—150	180—190	0,015—0,025	8—9	0,4—0,45	0,35—0,4	1,0—3,0	2—2,5	8
Московский	125—150	135—145	0,02—0,03	30—40	0,5—0,6	0,5—0,6	0,5	5	7—8

может быть осуществлена двумя путями: 1) электролизом части электролита в регенерационных ваннах с нерастворимыми анодами и 2) отбором части электролита в отделение выпарки. При электролизе в регенерационной ванне на аноде вместо растворения металла происходит выделение кислорода, а на катоде—обычный процесс осаждения меди из раствора. Таким образом, в целом процесс в регенерационной ванне выражается следующей реакцией:

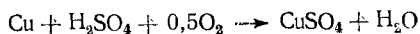


Такой электролиз приводит к обеднению электролита медью и обогащению серной кислотой.

Проведение регенерации в ваннах с нерастворимыми анодами помимо поддержания на заданном уровне концентрации меди и серной кислоты приводит к частичной очистке раствора от некоторых примесей, в первую очередь, от мышьяка.

Объясняется это тем, что при сильном обеднении раствора медью и связанном с этим резком подъеме катодной поляризации потенциал катода настолько смещается в электроотрицательную сторону, что на нем происходит осаждение более электроотрицательных, чем медь, примесей (главным образом мышьяка). Поэтому катодный осадок, полученный в регенерационной ванне, содержит повышенное количество мышьяка, а раствор очищается от этой примеси.

Проведение электролиза в ваннах с нерастворимыми анодами не может обеспечить удаления из электролита всех перешедших из анода примесей. Для удаления примесей часть электролита отбирают в отделение регенерации на выпарку. Эту часть электролита сначала несколько раз пропускают через башню, заполненную обрезками или гранулами металлической меди. Одновременно через башню продувают смесь воздуха с паром. В башне протекает реакция



в результате чего кислый раствор почти полностью нейтрализуется. Затем раствор выпаривают и из него выкристаллизовывается медный купорос.

Маточный раствор, содержащий различные примеси в повышенной концентрации, поступает на электролиз с нерастворимыми анодами для выделения оставшейся меди. Получаемые при этом медные катоды всегда сильно загрязнены примесями и идут в передел на огневое рафинирование.

После электролиза маточный раствор содержит в основном лишь сульфат никеля, который и выделяется из него выпаркой и кристаллизацией. Маточный раствор, из которого выделен сульфат никеля, представляет собой концентрированную серную

кислоту (~ 600 г/л), загрязненную примесями (железо, цинк, сурьма, остатки мышьяка, никеля и др.). Этот раствор выпаривают. Поскольку сульфаты металлов нерастворимы в концентрированной серной кислоте, по мере выпаривания (которое ведут до содержания кислоты ~ 1200 г/л) примеси выделяются в осадок. Эту серную кислоту можно использовать для добавления в электролит.

§ 4. Конструкция ванн

Ванна для электролитического рафинирования меди представляет собой сосуд прямоугольной формы. В днище сделано отверстие для спуска шлама. Электролит подается у одной из торцевых стенок и выводится у другой.

Раньше ванны изготовлялись деревянными и облицовывались изнутри рольным свинцом толщиной 3—5 мм, предохранявшим ванны от разъедания серной кислотой и от утечек электролита. В последнее время для футеровки деревянных ванн начали применять листы винипласта, которые сваривают в струе нагретого воздуха. В настоящее время преимущественно изготовляют бетонные или железобетонные ванны (рис. 6). Для их футеровки исполь-

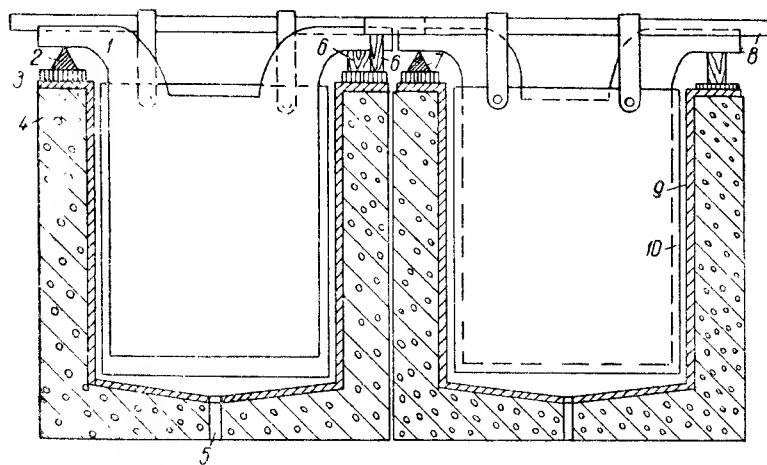


Рис. 6. Железобетонные медерафинировочные ванны (поперечный разрез двух ванн, включенных последовательно):

1—анод; 2—главная шина; 3—стеклянная изоляция; 4—железобетонная ванна; 5—отверстие для спуска шлама; 6—деревянная подпорка; 7—промежуточная шина; 8—катодная штанга; 9—винипластовая футеровка; 10—кагод.

зуется в большинстве случаев винипласт, реже асфальт. Длина современной ванны составляет примерно 3—4 м, ширина—около 1 м, глубина—1,1 м. Число электродов в ванне может быть различ-

но и зависит от длины ванны, толщины анодов и от системы электрического включения ванн. Срок службы железобетонных ванн гораздо больше, чем деревянных.

Обычно применяют не отдельно расположенные ванны, а соединяют их в блоки (секции). Количество ванн в секции может колебаться в больших пределах—от 5 до 100 и более. Такая секция иногда представляет собой один большой сосуд, разделенный перегородками.

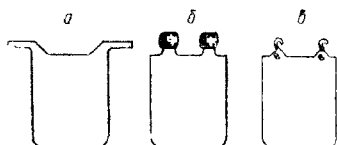


Рис. 7. Формы медных анодов:
а—с плечиками; б—с ушками; в—с крючками.

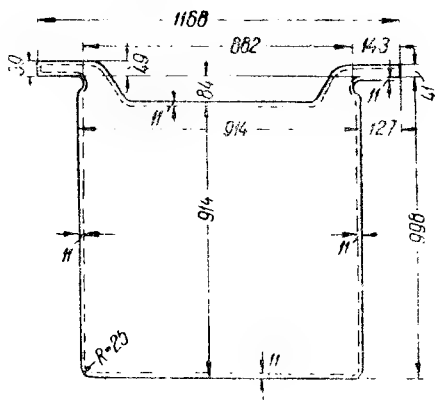


Рис. 8. Размеры литого анода.

Различные формы медных анодов показаны на рис. 7, типичные размеры анода приведены на рис. 8. Теперь применяются аноды весом от 150 до 350 кг (обычно около 200—250 кг), толщиной 25—50 мм, шириной 0,8—0,9 м и длиной 0,9—1,1 м (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Характеристика анодов, применяемых на некоторых отечественных заводах

Завод	Рабочая площадь анода, м ²	Толщина анода, мм	Вес анода, кг	Время растворения анода, сутки	Число выгрузок-съемов катодов
Пышминский	1,32	42—45	250—270	30	3
Балхашский	1,32	38—40	200—210	24—26	3—4
Норильский	1,46	35—45	180—300	25—28	4—5
Кыштымский	0,92	38—40	150—160	24—26	3—4
Московский	1,12	38—40	160—170	24—26	3—5

Различные формы медных катодов приведены на рис. 9. Исходный катод имеет толщину 0,6—0,7 мм, вес 1,5—1,6 кг. Размеры катодных листов превышают размеры анодов по длине на 25—50 мм, по ширине на 50—60 мм. Увеличение размеров катодов по сравнению с анодами необходимо для предотвращения повышения плотности тока на краях катодного листа.

Подвод тока к электродам рафинировочных ванн осуществляется при помощи медных шин, расположенных по бортам ванны. Если ванны собраны в блоки, то по краям блока проходят главные шины, а на перегородках между отдельными ваннами — промежуточные (все сказанное относится к последовательному включению ванн—см. стр. 40). На шины опираются ушки анодов и штанги катодов (медные стержни, на которых висит в ванне катод). При электролизе нельзя допускать утечек тока. Поэтому все токоподводящие части должны быть электрически изолированы от каркаса ванны, а последний—от фундамента. Для изоляции шины укладывают на резиновые или иные прокладки, а ванну от фундамента отделяют стеклянными плитками.

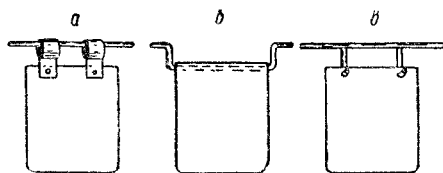


Рис. 9. Формы медных катодов:
а—с приклепанными ушками; б—надетый на штангу; в—укрепленный на крючках.

§ 5. Матричный передел

Исходные катодные листы (катодные основы) получают в специальных матричных ваннах. В качестве катодов в эти ванны устанавливают так называемые матрицы—прокатанные медные пластины или стальные листы толщиной 4—5 мм. Ребра матрицы защищают деревянными или резиновыми накладками, чтобы на них не осаждалась медь. Поверхность матрицы смазывается маслом или керосином. После непродолжительного электролиза, когда толщина осадка достигает 0,5—0,7 мм, катод вынимают из ванны и сдирают с обеих сторон матриц образовавшийся в виде тонкого листа осадок меди. Затем листы расправляют, подравнивают края, приклепывают или приваривают к ним ушки для подвески и направляют в качестве катода в основные электролитические ванны. Матричные ванны имеют собственную систему циркуляции и питаются более чистым электролитом, чем рафинировочные. Электролит часто содержит повышенное количество коллоидных добавок, так как главное значение при получении катодных основ имеет гладкая поверхность, прочность и тонкость структуры осадка. Поэтому матричные ванны иногда работают на пониженных плотностях тока.

Некоторые характеристики матричного передела приведены в табл. 9.

§ 6. Системы включения ванн

В настоящее время применяется преимущественно последовательное включение электролитических ванн в систему электрического питания. Схема этого включения показана на рис. 10.

Характеристика матричного передела

Завод	Характеристика матриц		Плотность тока, a/m^2	Количество дозавки, g/m катодов (стойарный клей)	Количество матричных ванн, % от общего числа ванн
	толщина, мм	материал матрицы	расстояние между центрами катодов, мм		
Пышминский	4	Медные	120	54	5,2—8,4
Балхашский	4	Медные или из нержавеющей стали	120	16,5	9,7—11,0
Норильский	6	Медные	114	100	8,3
Кыштымский	3	Медные или из нержавеющей стали	114	50—60	8,8
Московский	3	Медные или из нержавеющей стали	120	33	7,4

Примечание. Состав электролита:
 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 110—170 г/л
 H_2SO_4 100—170 »
 Cu^{++} 0—30 мг/л

Как видно из рис. 10, в каждой ванне одноименные электроды соединены параллельно, так как лежат на общей шине, ванны же в блоке соединены последовательно. Таким образом, напряжение на ванне равно напряжению пары анод-катод, напряжение в блоке равно сумме напряжений на составляющих блок ваннах. Величина силы тока во всех ваннах

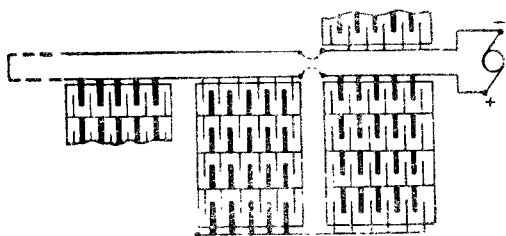


Рис. 10. Схема последовательного включения ванн в серию.

одинакова, средняя сила тока в каждом аноде равна частному от деления общей силы тока на число анодов в ванне. При параллельном включении электродов каждый анод растворяется сразу с двух сторон, катоды тоже наращиваются с обеих сторон, кроме двух крайних катодов в ванне (крайними электродами при рафинировании меди всегда делают катоды, отсюда число катодов в ванне на один больше числа анодов).

Параллельная система (система серий) включения ванн представлена на рис. 11. В этом случае все ванны в блоке соединены параллельно, а ток в ванне протекает последовательно от электрода к электроду. Ши-

ны на ванне отсутствуют вовсе, ток подводится только к крайним электродам. При параллельной системе включения ванн каждый электрод работает одновременно и как катод, и как анод. На одной стороне происходит его растворение, на другой—осаждение меди из раствора (биполярные электроды). После наращивания катодного осадка и растворения до известной толщины анодной стороны электрода катодный металл сдвигается с анодного остатка.

Параллельная система включения ванн имеет ряд положительных сторон. Так, отсутствие шин и контактов значительно уменьшает падение напряжения за счет омических сопротивлений; расстояние между электродами может быть значительно меньше, чем при последовательной системе (10—30 мм вместо 30—40 мм), что уменьшает падение напряжения в электролите. Обычно напряжение между электродами составляет всего 0,10—0,15 в против 0,18—0,4в при последовательной системе включения ванн. Выход по току ниже, чем при последовательной системе, что объясняется утечкой тока через электролит под электродами и сбоку электродов, и равен 65—75%. Однако, несмотря на это, расход электроэнергии за счет снижения напряжения оказывается все же заметно ниже, чем при последовательной системе. Преимуществом параллельной системы является также более низкий выход анодных остатков (скрапа).

Основной недостаток параллельной системы включения ванн—большая потребность в высококвалифицированной рабочей силе, так как малое межэлектродное расстояние требует внимания и умелого обращения. Система серий предъявляет также более жесткие требования к анодному металлу, что усложняет огнское рафинирование. Выход в шлам благородных металлов при параллельной системе включения ванн значительно ниже, чем при последовательной, поэтому при большом содержании их в анодах параллельная система становится явно невыгодной.

Включение ванн в систему питания электролитом может осуществляться по одно- или многокаскадной схеме. В первом случае подогретый электролит из сборного паярного бака поступает к каждой ванне и, пройдя через нее, вновь поступает на подогрев в сборный резервуар (рис. 12). При многокаскадной схеме электролит последовательно протекает через две, три и более ванн (двухкаскадная, трехкаскадная и т. д. схемы), расположенных

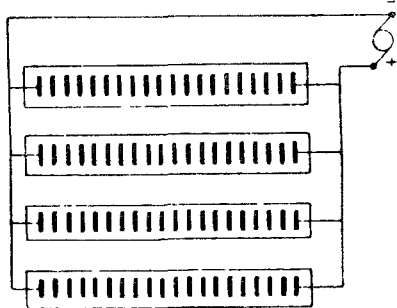


Рис. 11. Схема параллельного включения ванн в серию.

Показатели электролитического рафинирования меди
(Зарубежные заводы)

	Завод							
	Маурер	Балтимора	Такома	Грейт-Фоллс	Пёрт-Амбой	Картерет	Гамбург	Нкана
Электролит								
Содержание меди, г/л	42	43	40,9	53	45	37,5	32	47
Содержание свободной серной кислоты, г/л	217	181	185	220	205	194	170	125
Температура, °С	57	55	57	60—55	55	60	52	65
Скорость циркуляции, л/мин	13,5	20,5	22,5	27	18	18	16	18,2
Характеристика ванн								
Длина, мм	3510	4335	4475	3128	3048	3355	3200	3810
Ширина, »	1000	1092	838	864	864	1066	800	1105
Высота, »	1079	1220	1169	1143	1220	1330	1250	1219
Анодов в ванне, шт.	29	37	42	25	28	37	33	—
Суточная производительность ванн по катодной меди, т	0,255	0,388	—	0,258	0,218	0,345	0,187	—
Аноды								
Ширина, мм	915	889	712	712	712	914	660	940
Высота, »	905	1016	940	927	927	914	900	914
Толщина, »	44,5	40	38,1	50,8	38,1	31,8	33,7	32
Вес, кг	295	352	231	286	238	227	160	250
Количество анодного скрапа, %	15	16	15	11,3	11	14	13	20
Пребывание анода в ванне, сутки	30	31	24	26	30	23	26	30
Состав анода (в %):								
Cu	99,5	99,2	99,2	99,3	99,5	98,0	98,6	99,75
As	0,008	0,06	0,04	0,085	—	1,05	—	—
Sb	0,006	0,05	0,03	0,03	—	0,11	—	0,0002

Ni+Co	0,038	0,08	0,20	0,008	—	0,25	—	0,015
Se+Te	0,009	0,13	—	—	—	—	—	0,015
Pb	0,02	0,03	—	—	—	0,18	—	—
Au, g/m	24	34	68	1	—	34	80	—
Ag, »	2800	3100	3430	250	—	2740	1500	—
Катодная основа								
Ширина, мм	927	952	737	737	764	968	700	952
Высота »	952	1041	968	908	994	941	900	952
Толщина »	0,6	—	—	—	0,6	—	0,5	—
Катодный осадок								
Продолжительность осаждения, сутки	15	15,5	8	6	10	11,5	13	15
Вес катода, кг	122,5	150	65,8	61,2	72,7	102	68	—
Анодный шлам								
Состав шлама (в %):								
Cu	19,0	18,0	16	15	20	20	15	—
Ag	3,3	2,4	3,4	45,5	25 0	17,1	16	—
Au	0,6	0,27	0,69	0,17	—	0,27	0,27	—
Количество шлама от веса анода, %								
Длительность накаливания, сут-ки	0,4	1,5	0,52	0,42	0,6	1,3	0,9	—
	30	31	24	24	30	23	26	90
Технико-экономические показатели								
Плотность тока, a/m^2	194	205	215	284	194	188	168	160
Напряжение на ванне, v	0,18	0,2	0,3	0,4	0,25	0,25	0,20	—
Количество меди на 1 $квт/сут.$ ки, кг	121	95	91	66	91	112	—	—
Расход электроэнергии на 1 $т$ катодной меди $квт-ч/т$	199	253	265	366	245	214	—	—
Выход по току, %	90	89	95	94	95	96	94	90
Сила тока на ванну, a	9900	15000	17400	10200	8250	12700	7000	—

каскадом—одна несколько выше другой (рис. 13). В настоящее время применяется преимущественно однокаскадная схема питания, так как она обеспечивает одинаковые температуры во всех ваннах данной замкнутой циркуляции.

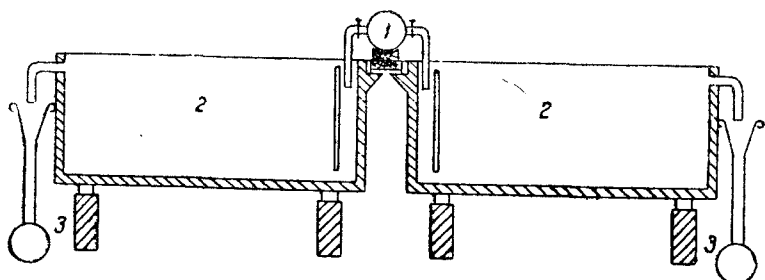


Рис. 12. Однокаскадное расположение ванн:

1—трубопровод для поступающего в ванну электролита; 2—ванна; 3—сборный коллектор электролита.

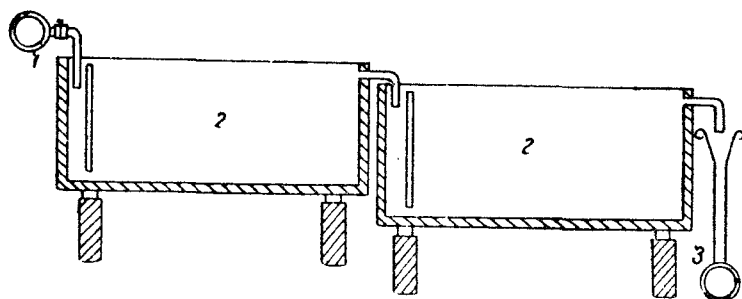


Рис. 13. Двухкаскадное расположение ванн:

1—трубопровод для поступающего в ванну электролита; 2—ванна; 3—сборный коллектор электролита.

§ 7. Технологические показатели и схема процесса рафинирования

Основные показатели процесса рафинирования меди на зарубежных заводах приведены в табл. 10 и данные по отечественным предприятиям—в табл. 6, 7, 8, 9.

При последовательной системе включения ванн наблюдается следующая плотность тока (в a/m^2):

Пышминский	170—180	Кыштымский	195—200
Балхашский	200—205	Московский	185—190
Норильский	130—160		

В табл. 11 приведен примерный баланс напряжения меде-
финировочной ванны.

ТАБЛИЦА 11

Примерный баланс напряжения на медеафинировочной ванне
при 50°, расстоянии между электродами 45 мм и катодной
плотности тока 200 а/м²

Составляющие баланса напряжения	Напряжение, в	Распределение напряжения на ванне, %
Потенциал катода (в водород- ной шкале)	+0,27	$\Delta\varphi = \varphi_a - \varphi_k = 0,09$ 31
Потенциал анода (в водород- ной шкале)	+0,36	
Падение напряжения в элект- ролите	0,13	45
Падение напряжения в корке анодного шлама	0,02	7
Падение напряжения в контак- тах	0,05	17
Напряжение на ванне .	0,29	100

Обычно зал электролиза располагается на втором этаже зда-
ния. В первом этаже находятся сборные трубопроводы для элект-
ролита, желоба для слива шламовой пульпы, насосы циркуляций,
нижние части баков, подъездные пути.

В зависимости от масштабов производства зал электролиза
состоит из одного, двух или более пролетов, в каждом из кото-
рых работает 1—2 мостовых крана. Доставленные на электрово-
зах аноды захватываются крюками («бороной») мостовых кра-
нов, поднимаются над ваннами и устанавливаются в свобод-
ные ванны.

Время пребывания катодов и анодов в ванне различно. За
время срабатывания одного анода (25—30 дней) катоды меняют
2—4 раза.

Наростившиеся катоды вынимают из ванны «бороной» и уста-
навливают на телсжках на рельсовом пути, оборудованном про-
мывочной машиной (камерой). Тележки с катодами медленно про-
пускают через промывочную камеру, где катоды отмывают струями
горячей воды от остатков электролита. После промывки их сушат
на воздухе, взвешивают и направляют на переплавку или непо-
средственно потребителям.

Сработавшиеся аноды (анодный скрап), составляющие 12—
15% от веса исходных анодов, вынимают из ванны «бороной» и
после промывки отвозят в анодный цех, где скрап подвергают ог-
невому рафинированию вместе с черновой медью.

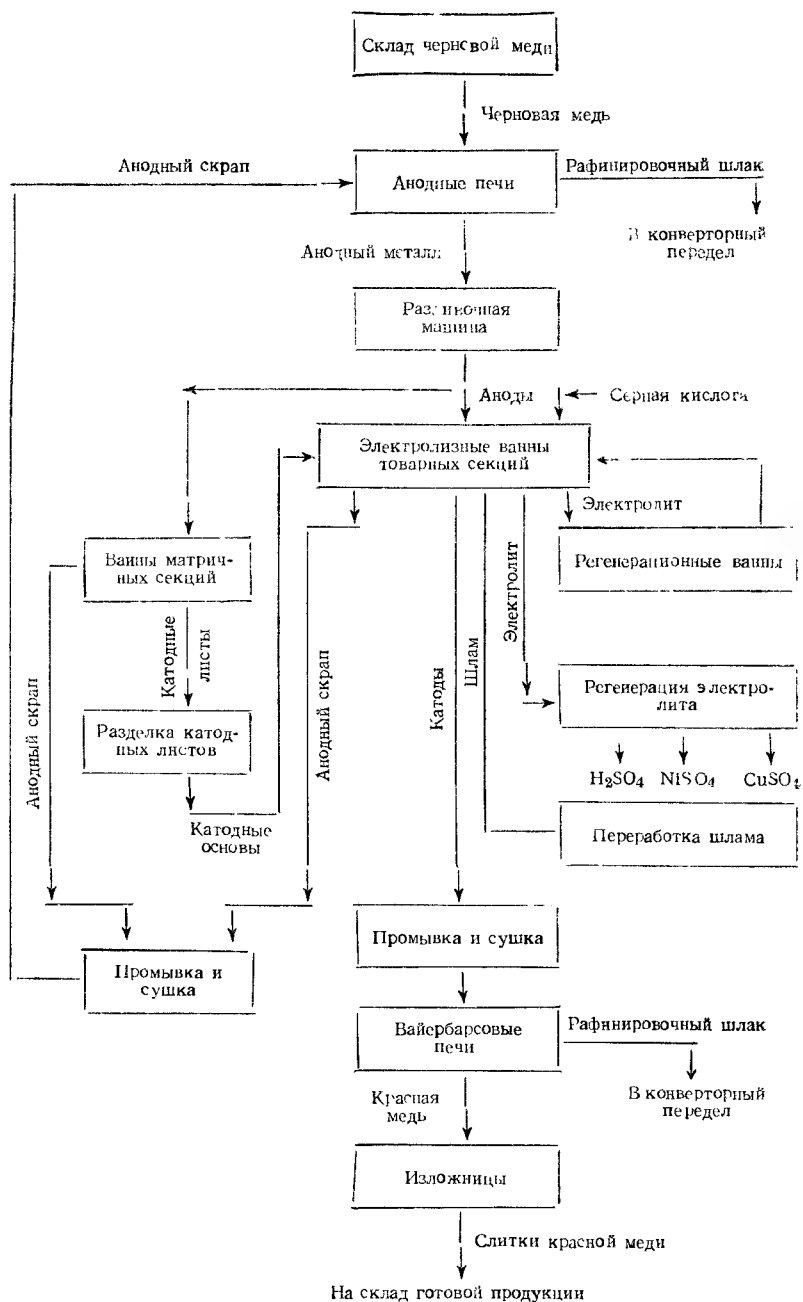


Рис. 14. Общая технологическая схема медерафинировочного цеха

Отделения регенерации отобранного электролита и переработки шлама электролизного цеха располагаются всегда в отдельном помещении, а иногда и в отдельных зданиях. Подача отобранного электролита в отделение регенерации производится с помощью насосов по трубопроводам, шлам в отделение переработки шлама перекачивается песковыми насосами.

Общая технологическая схема медеаффинировочного цеха представлена на рис. 14.

§ 8. Переработка шлама

При растворении анодов образуется около 0,5—1,5% шлама. Состав шлама довольно сильно колеблется. Здесь приведен состав шлама (в %) некоторых заводов:

	Заводы в СССР	Зарубежные заводы
Медь	12—30	12—45
Серебро	30—50	9—54
Золото	1—4	0,05—2,2
Селен	5—14	2—23
Теллур	0,3—1,1	0,7—16
Свинец	3—11	1—10
Мышьяк	0,2—0,6	0,3—5,5
Кремнезем	5—10	2—17

Существует несколько способов переработки шламов. Обычно первой операцией является очистка шлама от меди, которую осуществляют либо сульфатизирующим обжигом и выщелачиванием в воде, либо растворением меди в серной кислоте в присутствии кислорода воздуха. В результате такой обработки содержание меди в шламе должно снизиться до 0,5—4,5%. Затем шлам поступает в отражательную печь, где сначала обжигается, а потом плавится в присутствии кварцевого песка, соды и окислителя—селитры. Все металлы, за исключением серебра и золота, ошлаковываются, а в печи остается расплав, содержащий до 80—90% Ag и до 15—20% Au, который отливается в слитки (металл Дорэ) и отправляется на аффинажные заводы.

Для бедных шламов применяется плавка со свинцом. Серебро и золото концентрируются в расплавленном свинце, а остальные компоненты шлама переходят в шлак. Затем свинцовый сплав продувают воздухом и окисляют свинец до PbO_2 (глет). Глет периодически удаляют с поверхности расплава до тех пор, пока в печи не останется металл Дорэ.

При обжиге в отражательной печи селен возгоняется из шлама в виде SeO_2 и улавливается в газоочистных устройствах. В последнее время в Ленинградском горном институте разработана схема извлечения селена из шламов, основанная на возгонке селена из нагретого шлама в токе воздуха и улавливании SeO_2 твердой

содой. Степень извлечения селена из шлама по такой схеме может достигать 96%.

Теллур извлекается из обожженного шлама гидрометаллургической переработкой.

§ 9. Электролитическое рафинирование меди из хлоридных растворов

Процесс электролитического рафинирования латуни в солянокислых растворах был разработан П. П. Федотьевым, П. П. Федотьевым и В. В. Стендером.

Принцип этого метода заключается в одновременном растворении на аноде цинка и меди и выделения на катоде чистой меди. Потенциал выделения цинка в этих условиях настолько электроотрицателен, что он не осаждается на катоде совместно с медью. Процесс электролиза сопровождается накоплением цинка в электролите и обеднением его медью. В электролите медь находится в виде одновалентных ионов. Этот способ был практически использован для получения на катоде медного порошка.

Более детальное изучение процесса электролиза меди из солянокислых растворов было проведено П. П. Федотьевым и Н. П. Федотьевым. Оно показало, что из растворов, содержащих 40–50 г/л CuCl и 240 г/л NaCl , удается, при плотностях тока около 100 а/м², получать качественные катодные осадки меди. Аноды при этом растворяются равномерно. В хлоридном электролите медь дает комплексный ион CuCl_2^{2-} , в котором медь одновалентна. Выход по току, считая на одновалентную медь, достигает 90%. Напряжение на ванне около 0,25 в. Таким образом, удельный расход электроэнергии в этом случае примерно в 2 раза ниже, чем при электролизе сульфатных растворов.

При электролизе хлоридных растворов благородные металлы, содержащиеся в аноде, переходят в раствор. Поэтому этот способ не нашел распространения при электролитическом рафинировании первичных анодов (содержащих благородные металлы), но может найти применение при электролизе анодов, полученных из «вторичного сырья», не содержащего благородных металлов.

ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ

§ 1. Выщелачивание руд

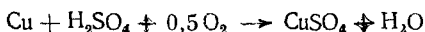
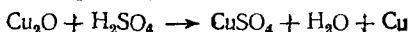
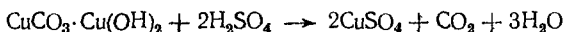
Окисленные медные руды плохо подвергаются обогащению, поэтому их перерабатывают преимущественно гидрометаллургическими способами. Гидрометаллургические методы в металлургии меди находят также широкое применение для смешанных окисленно-сульфидных руд, при извлечении меди из рудничных отвалов, «хвостов» обогатительных фабрик и рудничных вод.

Общая схема гидрометаллургической переработки сырья состоит из трех основных операций: выщелачивания, подготовки растворов и экстракции металла из раствора. Цель выщелачивания—перевод извлекаемого металла в раствор путем обработки исходной руды тем или иным растворителем, способным достаточно полно растворять только этот металл.

В медной руде, поступающей на гидрометаллургическую переработку, медь может содержаться в форме следующих главных окисленных минералов: малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурита $(\text{CuCO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, куприта Cu_2O , тенорита CuO , хризоколлы $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Помимо окисленных минералов меди в руде, в общем случае, могут присутствовать и сульфидные минералы: халькопирит CuFeS_2 , халькозин Cu_2S , ковеллин CuS , борнит Cu_3FeS_3 и другие, а также самородная (металлическая) медь.

В качестве растворителей при выщелачивании применяют разбавленную серную кислоту или подкисленные серной кислотой растворы сульфата окиси железа, а также аммиачные растворы.

Выщелачивание разбавленной серной кислотой. Разбавленная серная кислота хорошо растворяет почти все природные окисленные соединения меди (закись меди Cu_2O и самородную медь растворяет только в присутствии кислорода воздуха) и не растворяет сульфидные минералы. Взаимодействие разбавленной серной кислоты с некоторыми минералами выражается следующими реакциями:



Помимо соединений меди, серная кислота при обработке ею массы руды растворяет и некоторые порообразующие минералы. К ним относятся, в первую очередь, гидраты окиси железа общей формулы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, реагирующие с серной кислотой по реакции:



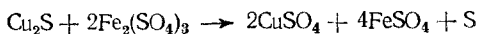
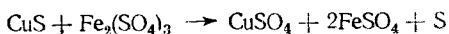
Интенсивное растворение железа увеличивает расход серной кислоты. К бесполезному расходу серной кислоты приводит также содержание в исходной руде карбонатов и основных солей кальция, магния, железа и др.

Следовательно, выщелачиванию серной кислотой подлежат только руды окисленной меди, не содержащие в значительных количествах растворимых в серной кислоте соединений трехвалентного железа, карбонатов и основных солей. К таким рудам

относятся преимущественно руды, в которых главным породообразующим минералом является кварц SiO_2 , т. е. кислые руды.

Разбавленная серная кислота не действует на сульфидные соединения меди, поэтому прямое сернокислотное выщелачивание руды, содержащей значительное количество медных сульфидных минералов, невыгодно.

Выщелачивание растворами $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Сульфат железа является растворителем для сульфидных минералов меди. При этом наиболее хорошо растворяются в сульфате так называемые вторичные сульфиды (CuS , Cu_2S):



Растворение борнита Cu_3FeS_3 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ протекает значительно хуже, а на халькопирит CuFeS_2 сульфат окиси железа действует слабо.

В нейтральных растворах сульфат окиси железа легко гидролизуются с выпадением в осадок гидрата или основных солей окиси железа. Так как реакции гидролиза обратимы, то добавка в раствор серной кислоты препятствует их протеканию. Поэтому растворы сульфата окиси железа всегда подкисляют серной кислотой, и при этом растворяющее действие на руду оказывает уже не только сульфат, но и кислота.

§ 2. Подготовка растворов к электролизу

Для извлечения меди из растворов после кислого выщелачивания в настоящее время применяется цементация или электролиз с нерастворимыми анодами (электроэкстракция).

Метод цементации основан на реакции вытеснения меди из раствора ее сульфата металлическим железом:



Цементация железом применяется в основном для экстракции меди из бедных или сильно загрязненных растворов сернокислотного выщелачивания. Метод этот очень прост и дешев и применим к очень бедным по меди растворам (до 0,1 г/л меди). Главным недостатком его является низкая чистота получающейся цементной меди, которая в большинстве случаев должна затем подвергаться огневому и электролитическому рафинированию.

Электролиз с нерастворимыми анодами является основным методом экстракции меди, который применяют на большинстве заводов, перерабатывающих руду гидрометаллургическим способом.

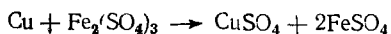
Растворы, получающиеся при выщелачивании, содержат всегда целый ряд примесей (железо, хлор-ион, мышьяк, алюминий и пр.).

Некоторые из них отрицательно влияют на дальнейший процесс электроэкстракции, поэтому они должны быть либо удалены, либо обезврежены.

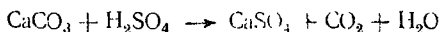
Наиболее вредное действие на электролиз оказывают ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , NO_3^- , из которых первые три всегда появляются в растворе от выщелачивания.

Вредное действие железа заключается в том, что при электролизе ионы Fe^{2+} окисляются у анода в ионы Fe^{3+} , а последние восстанавливаются у катода обратно в двухвалентные, вызывая тем более значительное снижение выхода по току, чем выше концентрация ионов железа в электролите (рис. 15).

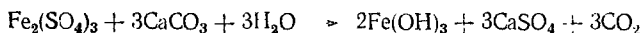
Кроме того, наличие окисного железа приводит к растворению выделившейся на катоде меди по реакции:



Ликвидировать вредное действие железа можно, удалив его из раствора. Для этого раствор обрабатывают дробленным известняком, который вначале нейтрализует свободную серную кислоту



а затем взаимодействует с сульфатом железа



Закисное железо предварительно окисляют в окисное пиролюзитом MnO_2 или кислородом воздуха. Окисление проводят в чанах с мешалками.

Одновременно известняк осаждает также в виде труднорастворимых соединений часть алюминия, большую часть мышьяка и фосфора. Обработка растворов известняком может полностью очистить электролит от железа и большей части других примесей, но одновременно ведет к осаждению некоторого количества меди и к безвозвратным потерям серной кислоты в виде CaSO_4 и поэтому применяется редко.

Воспрепятствовать окислению ионов Fe^{2+} на аноде можно также, затруднив их диффузию к аноду обертыванием последнего плотной тканью (способ Лашинского). Но чаще вредное действие железа уничтожают восстановлением окисного железа до

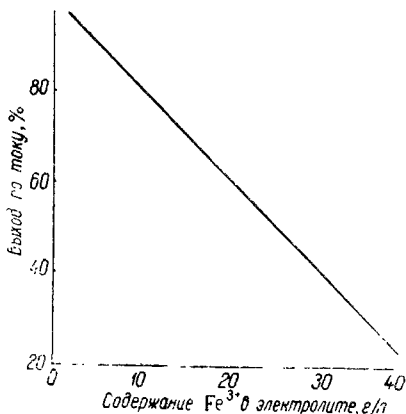
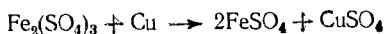


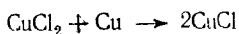
Рис. 15. Зависимость выхода по току от содержания в электролите ионов Fe^{3+} .

закисного. Наличие в электролизере только одного закисного железа устраняет реакции химического растворения катодной меди и катодного восстановления железа. Снижение в этом случае выхода по току определяется только анодной реакцией окисления двухвалентного железа и восстановлением образовавшегося окисного железа на катоде. Этому стремятся воспрепятствовать, проводя электролиз с очень высокой скоростью циркуляции электролита.

Наиболее распространенным способом восстановления ионов Fe^{3+} является обработка раствора цементной медью



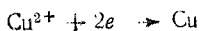
приводящая также к удалению ионов Cl^- из электролита в виде труднорастворимой полухлористой меди:



Вредное действие иона NO_3^- проявляется, так же как и иона Cl^- , в разрушающем действии на свинцовые аноды. Способов удаления иона NO_3^- из раствора не существует. При наличии его обычные свинцовые аноды приходится заменять анодами, отлитыми из кремнистого сплава «Чилекс» (53% Cu, 23% Fe, 23% Si) или из плавленного магнетита.

§ 3. Электролиз с нерастворимыми анодами

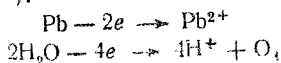
Катодный процесс при электроэкстракции меди существенно не отличается от катодного процесса при электролитическом рафинировании меди и состоит почти исключительно в разряде ионов Cu^{2+} :



Особенностью катодного процесса является большая величина катодной поляризации вследствие низкого содержания ионов Cu^{2+} в электролите. В результате, при глубоком удалении меди из раствора начинается выделение водорода и ухудшается качество катодного осадка; он становится рыхлым. Поэтому приходится, во-первых, экстрагировать медь далеко не полностью, чтобы не допустить чрезмерного обеднения электролита в целом, и, во-вторых, применять весьма интенсивное перемешивание, чтобы предотвратить местное обеднение раствора у катода.

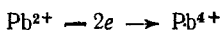
Анодный процесс при электроэкстракции существенно отличается от анодного процесса при электролитическом рафинировании.

На новом свинцовом аноде протекают следующие реакции (кроме окисления Fe^{2+}):

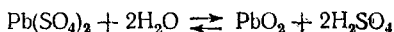


На аноде в первую очередь должна идти реакция растворения металлического свинца, как обладающая наиболее отрицательным равновесным потенциалом (стандартный потенциал $\varphi_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = -0,13 \text{ в}$). Это в действительности и наблюдается в первый момент электролиза с новыми свинцовыми анодами. Перешедшие в раствор ионы Pb^{2+} образуют с ионами SO_4^{2-} нерастворимый сульфат свинца PbSO_4 , который отлагается на поверхности анода. Пленка PbSO_4 , будучи непроводником, вызывает местную солевую пассивацию анода; поэтому на свободных еще участках поверхности анода резко возрастает плотность тока, обуславливая поляризацию, приводящую к возрастанию анодного потенциала.

Увеличение потенциала анода и наличие около анода в растворе ионов Pb^{2+} делает возможным протекание еще одной окислительной реакции, равновесный потенциал которой более положителен, чем потенциал растворения анода, но более отрицателен, чем потенциал выделения кислорода, а именно процесса окисления двухвалентного свинца в четырехвалентный:



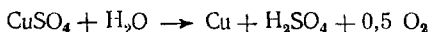
Образующийся при этом в первый момент сульфат четырехвалентного свинца гидролизуется



образуя двуокись свинца.

Двуокись свинца, в свою очередь, отлагается на аноде в порах защитной пленки PbSO_4 , образуя прочный проводящий слой, препятствующий дальнейшему растворению анода. Вследствие этого потенциал анода еще более возрастает и достигает, наконец, потенциала выделения кислорода. С этого момента процесс выделения кислорода становится доминирующим.

Химическая реакция, протекающая в ванне для электроэкстракции меди, аналогична таковой в регенерационной ванне:



Теоретическое напряжение разложения для этой реакции, подсчитанное по уравнению Гиббса—Гельмгольца, дает величину 0,89 в. Практически, благодаря катодной поляризации, значительному кислородному перенапряжению и падению напряжения в электролите, напряжение на ванне составляет 1,8—2,0 в.

Растворы, идущие на электролиз, должны содержать не менее 15—20 г/л Cu и 25—35 г/л свободной H_2SO_4 . Если при выщелачивании получаются более бедные по меди растворы, то их перерабатывают цементацией. После выщелачивания содержание серной кислоты в богатом медью растворе обычно очень низкое, он почти нейтрален. Чтобы довести кислотность электролита до оптимальной, в него добавляют чистую серную кислоту или отработанный электролит, имеющий повышенную кислотность.

В отличие от процесса рафинирования температурный режим процесса электроэкстракции специально не регулируется. Поступающий в ванну электролит имеет температуру окружающей среды, отработанный раствор имеет обычно температуру на 5—10° выше исходной.

Скорость циркуляции электролита поддерживают всегда, как указывалось, очень высокой. Это приводит к тому, что в обычных размерах ванн при однокаскадной системе электролит не успевает обезмеживаться. Чтобы довести извлечение меди до нужной величины, применяют многокаскадную систему циркуляции и вытянутые по длине ванны. Многокаскадная система приводит к тому, что состав электролита в разных ваннах каскада неодинаков. В наиболее тяжелых условиях работы находятся при этом последние ванны в каскаде. В последней ванне концентрация меди обычно 12—15 г/л.

Пройдя через каскад ванн, отработанный электролит, обогащенный серной кислотой, поступает на выщелачивание руды и вновь возвращается на электролиз. При этой замкнутой циркуляции он постепенно обогащается растворенными при выщелачивании примесями. Поэтому часть циркулирующего электролита следует выводить из цикла. Основной примесью при электроэкстракции является железо. Содержание его в электролите допускается обычно до 4—5 г/л.

Из отобранного электролита медь извлекают цементацией.

Ванны для электролиза с нерастворимыми анодами изготавливают преимущественно из железобетона, футеруют кислотоупорным асфальтом или рольным свинцом. Размеры ванн колеблются в широких пределах; обычно ванны имеют большую длину (до 20 м). Количество анодов, заведываемых в ванну, может быть в зависимости от длины ванны различно (от 30 до 150). Расстояние между анодами составляет 90—100 мм. Аноды изготавливают из свинца с добавкой сурьмы (6%), придающей им большую прочность и стойкость, или из сплава «Чилекс», реже магнетитовые. Их делают сплошными или решетчатыми, в последнем случае уменьшается расход металла на изготовление анода, но возрастает анодная плотность тока, а следовательно, и расход электроэнергии. Расход анодов при электролизе составляет 0,4—1,0% от веса катодной меди.

Катодами служат медные листы, которые получают в ваннах с растворимыми анодами. Длительность наращивания катодов колеблется от 5 до 14 дней. Катодная плотность тока находится в пределах 75—135 а/м², но иногда достигает 200 а/м². Допустимая плотность тока определяется содержанием в растворе меди и железа.

Катодный выход по току колеблется от 60 до 90% и зависит, в первую очередь, от содержания в растворе железа. В отличие от электролитического рафинирования потери тока за счет утечек

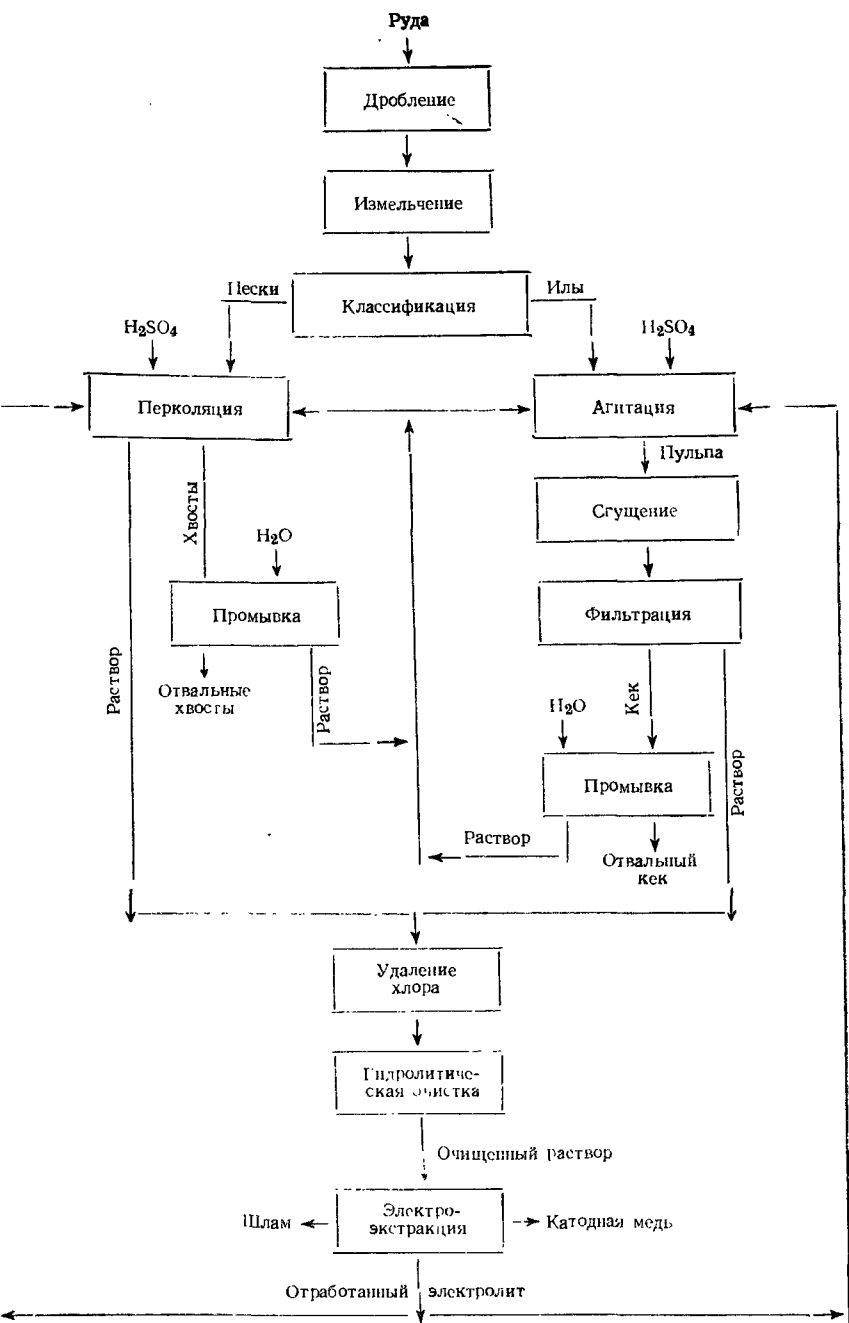


Рис. 16. Принципиальная технологическая схема гидрометаллургического способа получения меди.

и коротких замыканий в процессе электроэкстракции незначительны.

Теоретический расход энергии на электроэкстракцию составляет 760 *квт-ч* на 1 *т* катодной меди. На практике за счет высокого напряжения на ванне и невысокого выхода по току удельный расход электроэнергии составляет 2000—2400 *квт-ч/т* меди, достигая в некоторых случаях величины 3000—3500 *квт-ч/т*. Таким образом, электроэкстракция является весьма энергоемким процессом.

Показатели процесса электроэкстракции на зарубежных заводах приведены в табл. 12.

ТАБЛИЦА 12

Показатели процесса электроэкстракции меди
(зарубежные заводы)

Показатели	Завод		
	Чуквикамага	Потрерильос	Испирейшн
Электролитические ванны			
Материал	Железобетон	Железобетон	Железобетон
Размеры (в м):			
длина	5,95	3,12	10,0
ширина	1,20	0,86	1,2
глубина	1,47	1,14	1,3
Количество электродов в ванне (в шт.):			
анодов	74	34	96
катодов	73	33	95
Аноды			
Тип анода	Решетчатый или сплошной	Сплошной	Сплошной
Материал анода	Pb+6% Sb или «Чилекс»	—	Pb+8% Sb
Размеры анода (в мм):			
длина	1800	997	1015
ширина	840	673	965
толщина	15 («Чилекс» — 25)	13	13
Вес, кг	150 («Чилекс» — 140)	90	—
Катоды			
Размеры катода (в мм):			
длина	1240	953	1117
ширина	910	711	1060
Вес, кг	5,4	—	5,0—5,5
Технико-экономические показатели			
Катодный выход по току, %	65—92	—	67,9
Расход электроэнергии на 1 <i>т</i> меди, <i>квт ч/т</i>	—	2170	3150
Напряжение на ванне, в	—	1,89	—

Показатели	Завод		
	Чуквикамата	Потрерильос	Инсипрейше
Сила тока в ванне, a	—	3750	—
Катодная плотность тока, a/m^2	75—195	137,7	118—13.
Анодная плотность тока, a/m^2	93—112	—	—
Температура раствора (в °C):			
до электролиза	26—34	32,5	—
после »	31—43	38,6	—
Состав растворов (в г/л):			
до электролиза			
Cu	21—26	29,2	26,4
H ₂ SO ₄	50—55	47,8	33,8
Fe _{окисное}	0,4 - 0,9	—	4,0
Fe _{общ.}	2,5	1,73	20,0
после электролиза			
Cu	14,9	10,7	21,6
H ₂ SO ₄	—	75,95	41,1
Fe _{окисное}	2,0	1,08	9,6
Состав растворов (в г/л), полученных при выщелачивании			
Cu	46	41,55	26,4
H ₂ SO ₄	—	14,11	33,8
Fe _{общ.}	—	7,03	20,0
Fe _{окисное}	—	6,32	2,8
Cl (ион)	3	0,29	—
HNO ₃	—	0,085	—
Al	—	4,99	—

Одна из типичных схем гидрометаллургического способа производства меди приведена на рис. 16 (стр. 55).

Глава III

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

§ 1. Общие сведения

Золото и серебро занимают особое место среди металлов, выступая с давних пор в роли всеобщего эквивалента стоимости. В настоящее время серебро почти утратило эту роль и все более становится техническим металлом, находящим применение в химической промышленности (азотнокислое серебро), электротехнике (аккумуляторы, контакты), металлургии (свинцово-серебряные аноды).

В природе золото находится в большинстве случаев в самородном (металлическом) виде.

Серебро, напротив, преимущественно встречается в виде химических соединений — минералов: аргентита Ag_2S , кераргирита AgCl , смешанных сульфидов серебра и сурьмы и серебра и мышьяка типа $5\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ и др.

Добывается золото преимущественно из руд золотоносных месторождений как побочный продукт при производстве других цветных металлов (например, меди, свинца и цинка).

Серебро добывают преимущественно не из чисто серебряных руд, а как побочный продукт при металлургической переработке полиметаллических руд (например, медных, цинковых и свинцово-цинковых). Такими побочными продуктами являются шламы медеэлектролитных заводов (см. гл. II), цинковая пена свинцовых заводов и некоторые другие.

Золото и серебро, извлекаемые при обогатительной и металлургической переработке, получают не в чистом виде, а содержат значительное количество различных примесей, преимущественно металлических, которые подлежат удалению.

Современное рафинирование золота и серебра («аффинаж») основано на электролитическом разделении этих металлов и примесей и во многом аналогично электролитическому рафинированию меди.

Перед электролизом золото и серебро подвергают предварительно огневому рафинированию, в ходе которого удаляется некоторая часть примесей. Эта предварительная очистка называется приемной плавкой аффинажа. Металл, прошедший приемную плавку, разливают в аноды и направляют на электролиз. В зависимости от соотношения $\text{Ag} : \text{Au}$ в анодах их используют либо для выделения золота, либо для выделения серебра.

Электролиз серебра может проводиться в тех случаях, когда содержание золота в серебряном аноде не выше 250 проб (1000 проб соответствует 100%). Электролиз золота можно вести, если содержание серебра в золотых анодах не превышает 200 проб. На практике, однако, стремятся всегда иметь аноды со значительно более низким содержанием второго металла. Это достигается соответствующей шихтовкой материалов, поступающих на приемную плавку и разливку в аноды.

§ 2. Электролитическое рафинирование серебра

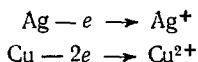
Электролиз серебра ведут в электролите, содержащем нитрат серебра с добавкой азотной кислоты, с катодом из серебра, алюминия или нержавеющей стали.

Анод из рафинируемого металла может содержать, помимо серебра, золото, медь, платину, палладий и другие платиноиды, селен, теллур, висмут, свинец и другие металлы. Металлы, более

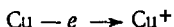
электроположительные, чем серебро (платина, палладий, золото), при рафинировании переходят в шлам.

В раствор переходят более, электроотрицательные, чем серебро, металлы, такие, как медь, железо, цинк, кадмий, никель. Из этих металлов наиболее электроотрицательные (цинк, кадмий, никель, железо) редко присутствуют в заметных количествах, так как хорошо удаляются при предшествующей переработке; медь же часто содержится в значительных количествах.

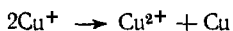
Таким образом, основными реакциями анодного растворения являются реакции растворения серебра и меди:



Помимо этих реакций, на аноде возможна реакция:



Эта реакция сопровождается выделением металла

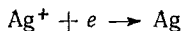


загрязняющего шлам.

Сурьма, висмут и олово, будучи более электроотрицательными, чем серебро, также растворяются анодно, однако, попав в раствор, образуют нерастворимые соединения: сурьма и висмут—гидроокиси, олово—метаоловянную кислоту. Эти соединения являются результатом гидролиза образующихся в первый момент солей этих металлов (см. гл. II). Они выпадают в шлам вместе с золотом, селеном, теллуром и платиноидами.

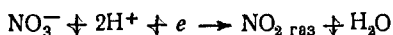
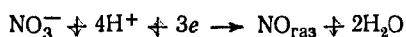
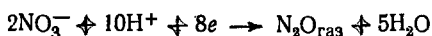
Помимо электрохимических процессов, может иметь место чисто химическое растворение компонентов анода, главным образом палладия и селена. При одновременном присутствии этих примесей в анодах нужно строго следить за оптимальной кислотностью электролита. Высокая концентрация азотной кислоты может приводить также к химическому растворению серебра на катоде.

Основная электрохимическая реакция на катоде—реакция разряда ионов серебра:



Содержащаяся в значительных количествах в электролите медь имеет существенно более электроотрицательный потенциал, чем серебро, и поэтому в нормальных условиях ведения процесса на катоде выделяться не может. В ходе электролиза, однако, вследствие обеднения электролита в прикатодном пространстве серебром и возникновения концентрационной поляризации, при большом содержании меди может начаться ее совместное выделение с серебром. Поэтому концентрация меди в растворе не должна быть выше 85—90 г/л.

Помимо указанных процессов, на катоде может происходить восстановление ионов NO_3^- :



Наличие этих реакций снижает катодный выход по току, отравляет атмосферу окислами азота и уменьшает содержание в электролите азотной кислоты, убыль которой приходится компенсировать. Реакции восстановления ионов NO_3^- ускоряются при увеличении кислотности, но и в обычном составе электролита они протекают достаточно заметно. Ввиду того, что на аноде происходит растворение и серебра и меди, а на катоде выделяется только серебро, электролит непрерывно обогащается медью и обедняется серебром. Электролит должен содержать 15—20 г/л серебра и 1,0—1,5% HNO_3 (обычно 1%). При таком составе электролита серебро осаждается на катоде в виде крупнокристаллического, рыхлого осадка, дающего дендриты и легко отделяющегося от электрода. Осадок скребками счищается с катода и падает на дно ванны. Электролиз с получением плотных осадков при рафинировании серебра не проводят. Так как электролит все время обедняется серебром и азотной кислотой, в ходе электролиза в него добавляют периодически AgNO_3 и HNO_3 . Добавку производят до тех пор, пока электролит настолько не обогатится медью, что станет возможным ее соосаждение на катоде. После этого часть электролита отбирают на регенерацию, заменяя его свежим раствором.

Регенерация отобранной порции электролита заключается в осаждении серебра цементацией его медью. Цементное серебро после переплавки направляется вновь на электролитическое рафинирование.

Плотность тока, применяемая при электролизе серебра, зависит от чистоты анодного металла. Высокие катодные плотности тока применяются, если аноды не содержат меди. Высокая анодная плотность тока вследствие анодной поляризации создает условия для растворения палладия и платины, которые в этом случае неизбежно будут осаждаться на катоде.

Для рафинирования серебра применяются, в основном, ванны двух типов: с вертикальным и горизонтальным расположением электродов.

Ванны первого типа (система Мебиуса) представляют собой керамические или деревянные с эбонитовыми вкладышами сосуды прямоугольной формы (рис. 17).

На анодной штанге закреплены от 1 до 3 анодов, расположенных в ряд. Катод обычно делается один на всю ширину ванны

Аноды заключены в чехлы (мешки) из полотна или другого материала. При растворении анода шлам, падая с электрода, собирается на дне мешка. Таким образом, катодный металл не засоряется шламом. На дне ванны помещают дырчатый деревянный или бетонный ящик для сбора катодного серебра. Катоды изготовляют из тонкого листового алюминия. Приставшие к катоду кристаллы серебра сбивают вручную или механически специальными щетками, которые одновременно играют роль мешалок.

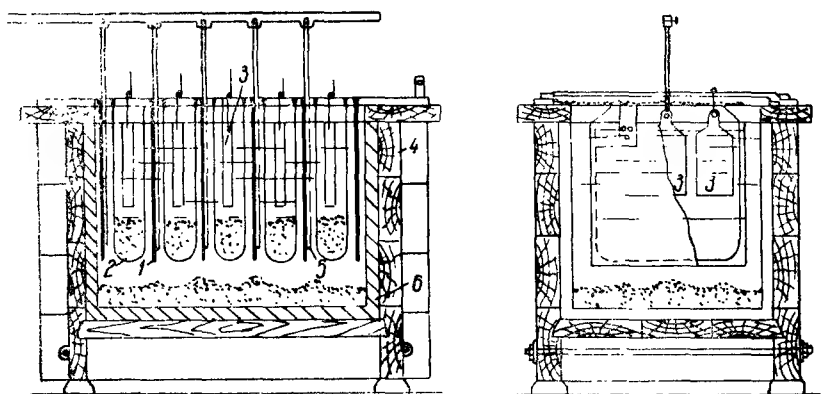


Рис. 17. Ванна для рафинирования серебра с вертикальными анодами:

1—катод; 2—анодный мешок; 3—аноды; 4—деревянный каркас; 5—скребок (здесь показан только с одной стороны катода); 6—бетонный сосуд.

Система включения ванн в серию—последовательная, число параллельно включенных рядов анодов в ванне—обычно 4, катодов—на один больше. Как правило, ванны изготовляют размером $1000 \times 600 \times 500$ мм. Катод имеет размер 400×500 мм; анод (при расположении по ширине ванны в ряд трех анодов)— $250 \times 150 \times 15$ мм. Расстояние между электродами 50—60 мм. Напряжение на ванне равно 1—2 в. Плотность тока составляет обычно $200—300$ а/м², при высококистистых анодах (950 проб по серебру) плотность тока может быть повышена до $300—400$ а/м², при низкопробных анодах—уменьшается до $180—200$ а/м².

Выход по току (катодный) достигает 95—97%. Удельный расход энергии колеблется от 0,4 до 0,6 квт-ч на 1 кг серебра. Температура электролита за счет тепла, выделяемого током, достигает 40—50°. Выход анодного скрапа («обсосков») составляет 12—8%. Скрап направляют на переплавку или на доработку в ванны с горизонтальными электродами (стр. 62).

Длительность растворения анодов составляет обычно 24—36 час. Поле этого все электроды вынимают, и из ванны извлекают катодный осадок. Осадок отделяют от раствора и тщательно промывают.

вают горячей водой. Промытое серебро сушат и направляют на переплавку. Чистота катодного серебра обычно не ниже 99,95%.

Ванна с горизонтальными электродами (системы Тума—Бальбаха) представляет собой прямоугольный сосуд, изготовленный из кислотоупорной керамики с наклонно расположенной частью дна (рис. 18). В качестве катода служит графитовая пластина, положенная на дно ванны. Аноды укладывают в дырчатые ящики, находящиеся в верхней части ванны, и отделяют от дна ящиков матерчатым фильтром. Сверху аноды прижимают пластиной с токоподводом.

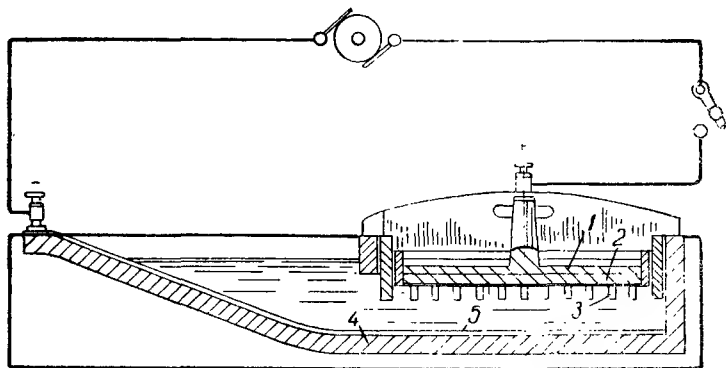


Рис. 18. Ванна для рафинирования серебра с горизонтальными электродами:

1—токоподвод к аноду; 2—анод; 3—дырчатое днище анодного ящика; 4—керамическая ванна; 5—катод (графитовая пластина).

Катодное серебро собирается в виде кристаллов на графитовом катоде и периодически выгребается через наклонную часть ванны. Так как ванна не нуждается в счистке кристаллов серебра с катода, то одновременно отсутствует и перемешивание раствора. Отсутствие перемешивания заставляет применять электролит с повышенным содержанием серебра (3—4% AgNO_3 вместо 1—2% в ваннах с вертикальными электродами).

Обычно такие ванны изготовляют размером $1220 \times 660 \times 250$ мм. Катод имеет толщину 20 мм. Расстояние между дном анодного ящика и катодом около 100 мм.

Главное достоинство ванн с горизонтальными электродами — малый выход анодного скрапа ($\sim 2\%$). Положительными качествами их являются также простота конструкции, удобство обслуживания и дешевизна.

Большое расстояние между электродами (необходимое для возможности извлечения катодного серебра), несовершенный контакт на аноде и сопротивление шлама приводят к увеличению напряжения на ванне до 3,2—3,8 в.

Слабая циркуляция электролита способствует более интенсивному протеканию реакций восстановления ионов NO_3^- , что снижает катодный выход по току до 87—90% и повышает расход азотной кислоты. Увеличенное напряжение на ванне и пониженный катодный выход по току ведут к возрастанию удельного расхода электроэнергии до 1,0—1,2 $\text{kвт}\cdot\text{ч}$ на 1 кг серебра.

Недостатком этого типа ванн является также большая площадь, занимаемая ими в цехе по сравнению с ваннами с вертикальным расположением электродов.

Плотность тока на аноде и на катоде вследствие разницы в величине их поверхностей различна: на катоде она составляет $\sim 250 \text{ а/м}^2$, на аноде $\sim 500 \text{ а/м}^2$.

Ванны с горизонтальными электродами не получили широкого применения. Обычно их используют в качестве вспомогательных для переработки анодного скрапа ванн с вертикальными электродами.

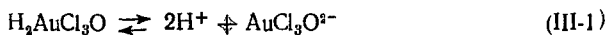
Рассмотренный процесс рафинирования серебра не применим к сплавам, содержащим большое количество меди (свыше 15%), так как электролит слишком быстро обогащается этим металлом. Для таких сплавов применяют специальный метод электролиза. Процесс осуществляют в ванне с разделенными плотной диафрагмой анодным и катодным пространствами. Аноды изготовляют из подвергнутого рафинированию сплава, катоды—медные. В катодное пространство подают электролит, содержащий нитрат меди и азотную кислоту. На катоде происходит выделение меди, а обедненный ею электролит перетекает через диафрагму к анодам. Скорость циркуляции раствора устанавливают такой, чтобы она была больше скорости движения ионов Ag^+ от анода к катоду. Благодаря этому растворяющееся на аноде серебро не попадает к катоду и не осаждается. Так как на катоде происходит выделение только меди, а на аноде—растворение и серебра и меди (из исходного сплава), то, следовательно, первоначальный электролит обогащается серебром и обедняется медью. Обогащенный серебром раствор поступает на цементацию серебра медью*, и полученное цементное серебро подвергают обычному электролитическому рафинированию, регенерированный же при цементации раствор вновь направляют на электролиз.

§ 3. Электролитическое рафинирование золота

Наиболее устойчивыми являются цианистые и хлоридные растворы золота, в которых металл, в основном, находится в комплексных соединениях; эти растворы и могут служить в качестве электролита. В настоящее время для рафинирования используют исключительно растворы хлорного золота.

* Этот раствор можно направить также для корректировки электролита при электролитическом рафинировании.

Хлорное золото AuCl_3 , будучи растворено в чистой воде, частично дает комплексное соединение $\text{H}_2\text{AuCl}_3\text{O}$, диссоциирующее по схеме:

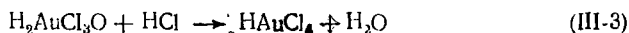


Раствор, таким образом, имеет кислую реакцию. При электролизе этого раствора с золотым анодом наряду с растворением последнего протекает реакция разряда ионов $\text{AuCl}_3\text{O}^{2-}$, сопровождающаяся выделением кислорода. Это приводит к пассивированию анода. При пассивации переход золота в раствор прекращается и потенциал электрода возрастает до величины потенциала разряда ионов Cl^- (потенциал выделения хлора в таких растворах равен +1,75 в, равновесный потенциал золота +1,4 в). Поэтому на аноде идет выделение газообразного хлора.

Если раствор хлорного золота подкислить соляной кислотой, то образуется золотохлористоводородная кислота HAuCl_4 :



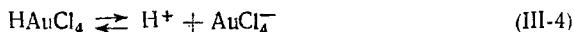
Одновременно и $\text{H}_2\text{AuCl}_3\text{O}$ взаимодействует с HCl :



Чем выше концентрация соляной кислоты, тем больше реакция (III-3) сдвигается вправо, тем меньше в растворе концентрация ионов $\text{AuCl}_3\text{O}^{2-}$, тем труднее происходит пассивирование анода. Однако при данной концентрации соляной кислоты повышение плотности тока, сопровождающееся повышением анодного потенциала, приводит к тому, что при некотором критическом значении этой плотности тока оказывается вновь возможным выделение кислорода и, как следствие, пассивирование анода и выделение хлора. Чем больше кислотность раствора и чем выше температура, тем больше величина критической плотности тока.

Таким образом, процесс растворения анода определяется соотношением трех факторов: плотности тока, содержания в растворе соляной кислоты и температуры.

Золотохлористоводородная кислота HAuCl_4 диссоциирует в растворе по схеме:

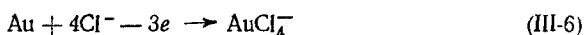


Ион AuCl_4^- частично диссоциирует:

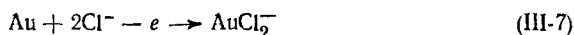


Количество ионов Au^{3+} в растворе весьма мало, и золото преимущественно находится в виде AuCl_4^- . В соответствии с этим рас-

творение золота на аноде происходит, в основном, по следующей схеме:

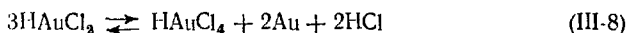


Наряду с этим растворение золота может происходить с образованием ионов AuCl_2^- :



Ион AuCl_2^- соответствует золотистохлористоводородной кислоте HAuCl_2 . Эта кислота менее устойчива, чем HAuCl_4 .

Между золотохлористоводородной и золотистохлористоводородной кислотами в растворе устанавливается равновесие:



Протекание этой реакции слева направо является вредным процессом, так как приводит к выпадению из раствора в шлам металлического золота. При равновесном потенциале растворение золота на аноде в виде трехвалентного (потенциал этого процесса при 60° равен $+0,99$ в) и одновалентного (потенциал этого процесса при 60° равен $+1,04$ в) должно происходить в количествах, отвечающих константе равновесия реакции (III-8). В условиях поляризации, однако, количество образующегося одновалентного золота превышает эту величину, поэтому в ходе процесса всегда наблюдается выпадение золота в шлам, причем, в отличие от аналогичного выпадения металлической меди в ходе ее электролитического рафинирования, количество выделившегося золота может быть весьма значительно (до 10% от растворенного).

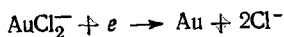
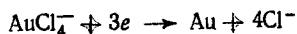
При растворении золотого анода почти все примеси, содержащиеся в нем (медь, свинец, никель, платина и др.), также растворяются и переходят в электролит. Серебро сразу же образует осадок AgCl , который частично выпадает в шлам, частично же, при содержании серебра в золоте свыше 3—4%, образует на аноде плотную пленку. Последняя вызывает солевую пассивацию анода, препятствующую его растворению. В этом случае осадок AgCl необходимо все время удалять с электрода. Родий, рутений, осмий и иридий, находящиеся в золотом аноде, не растворяются и переходят в шлам.

Золото настолько электроположительнее большинства металлов, что выделения на катоде примесей обычно опасаться не приходится. Наибольшей возможностью соосаждения с золотом обладают платина и палладий. В электролите допустимо содержание до 50—60 г/л Pt и 15 г/л Pd (в отсутствие палладия допустимо содержание платины до 80 г/л).

Из накапливающихся в электролите примесей «ведущей» обычно оказывается медь. Ее содержание в растворе допускается не свыше 150 г/л. Определенную опасность представляет также свинец.

так как PbCl_2 ограничено растворим в электролите и может образовывать на аноде пассивирующую пленку. Свинец удаляют из раствора, добавляя в электролит серную кислоту, которая со свинцом образует нерастворимый сульфат свинца.

Так как в растворе присутствуют ионы трех- и одновалентного золота, то на катоде происходит их совместный разряд*:



Электролиз ведут в растворах, содержащих 3—3,5% Au и 3—6% HCl (обычно 4%). При проведении электролиза раствор обедняется золотом и обогащается примесями. Когда в электро-

лите содержание меди достигнет предельной концентрации, его направляют на переработку. Температуру электролита поддерживают в пределах 55—65°. Свежий электролит заливается при 45°, дальнейший его нагрев осуществляется специальными подогревателями.

Особенностью электролитического рафинирования золота является то, что его проводят обычно не постоянным, а переменным асимметричным током. Для этого последовательно с генератором постоянного тока

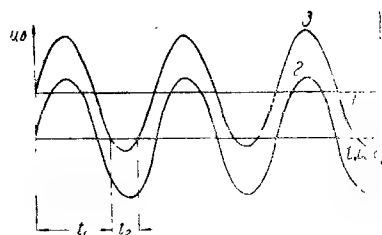


Рис. 19. Кривая асимметричного тока:

1—прямая постоянного тока; 2—кривая для переменного тока; 3—кривая результирующего тока.

включают генератор переменного тока с э. д. с. немного более высокой, чем э. д. с. постоянного тока (рис. 19). Применение асимметричного тока вызвано необходимостью удаления с поверхности анода пленки хлорида серебра, пассивирующей анод при содержании в нем серебра выше 4—5%. При приложении к ванне асимметричного напряжения анод на короткое время становится катодом (отрезок t_2 , рис. 19), при этом пленка хлорида серебра отделяется от электрода и падает в шлам.

Использование асимметричного тока позволяет вести электролиз с анодами, содержащими 10—20% серебра и выше. Чем больше содержание в анодах серебра, тем больше приходится брать отношение $U_{\text{пер}}:U_{\text{пост}}$.

Ванна для электролиза золота представляет собой фарфоровый сосуд прямоугольной формы емкостью 10—20 л (рис. 20).

* При плотности тока 1000 а/м^2 и температуре 80° средняя валентность осаждающегося золота на катоде составляет примерно 1,3, в то время как средняя валентность растворяющегося золота на аноде равна 1,17.

Его помещают обычно внутри другого большего сосуда, который изготовляется из железа, покрытого кислотоупорной эмалью. Наружный сосуд служит термостатом, в него наливают воду, подогреваемую с помощью нагревателей.

Аноды в ванне располагают по три или по четыре в ряд и подвешивают на золотых или серебряных штангах при помощи вплавленных в аноды золотых лент или крючков.

Катоды изготавливают из рифленой золотой жести и укрепляют на штангах аналогично анодам.

Подводку тока к электродам осуществляют при помощи шин, расположенных параллельно бортам ванны на специальных подставках. На шины опираются электродные штанги. Ванны соединяют в серии последовательно. Электролит в ваннах перемешивают воздухом или мешалками. Срок службы анодов обычно меньше суток. Аноды изготавливают размером: 100×60 , 200×80 или 260×160 мм; толщина их 5—8 мм. Вес анода 0,2—3 кг. Толщина катодной основы 0,15—0,20 мм. Расстояние между электродами око-

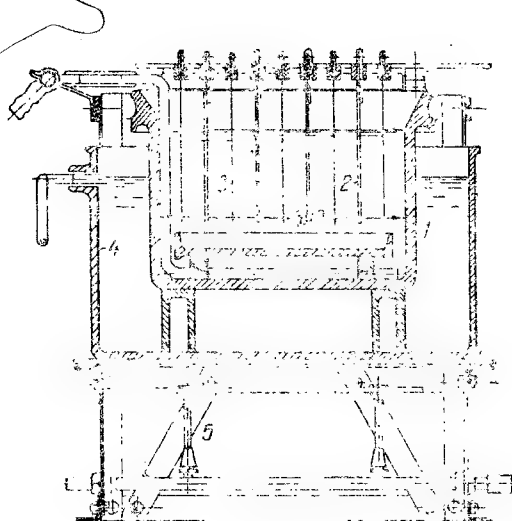


Рис. 20. Ванна для рафинирования золота:
1—фарфоровая ванна, 2—анод; 3—катод; 4—сосуд термостата; 5—подогреватель.

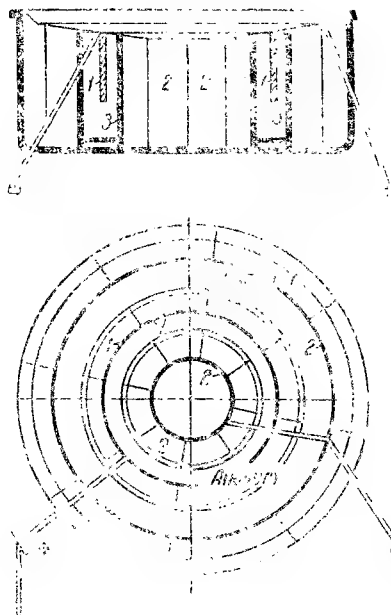


Рис. 21. Ванна для растворения:
1—аноды; 2—катоды; 3—диафрагма.

до 30 мм. Плотность постоянного тока 500—1500 а/м². Общая плотность тока 1000—3000 а/м². Напряжение на ванне 0,6—0,8 в; расход энергии 0,3—0,35 квт·ч на 1 кг золота.

Золото на катоде отлагается в виде плотного осадка. Катоды промывают соляной кислотой и пускают на переплавку. Чистота катодного металла обычно не ниже 999,9 проб.

Свежий раствор хлорного золота для рафинирования получают в специальных растворительных ваннах (рис. 21). Ванны имеют цилиндрическую форму и изготавливаются из фарфора. В них устанавливают кольцевую пористую фарфоровую диафрагму; по одну сторону диафрагмы подвешивают аноды из рафинированного золота, по другую—обычные катоды. В анодное пространство заливают более концентрированную (2 : 1), а в катодное—более разбавленную (1 : 1) соляную кислоту. Электролиз ведут при напряжении 3—4 в и плотности тока 1000—1500 а/м². При этом на анодах происходит растворение золота, а на катодах—выделение водорода. Анолит обогащается золотом. Указанным способом можно получить раствор хлорного золота высокой концентрации (35—45% Au).

Глава IV

ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА И КАДМИЯ

цинк

§ 1. Общие сведения

В промышленности цинк применяется для производства сплавов, для защитного покрытия железных изделий, для производства красок и пр.

В настоящее время для производства цинка используются почти исключительно сульфидные руды. Главным цинковым минералом в них является сфалерит ZnS (цинковая обманка).

Сульфидные цинковые руды обычно содержат и другие цветные металлы (полиметаллические руды, содержащие цинк, свинец, кадмий, медь, благородные металлы и пр.).

Флотация полиметаллических руд позволяет получить селективные сульфидные концентраты, содержащие, в основном, только один цветной металл (цинк, свинец или медь). Переработку каждого из них производят отдельно. Состав некоторых цинковых концентратов приведен в табл. 13.

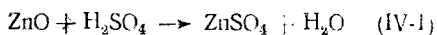
Производство цинка из сульфидного концентрата осуществляют двумя способами: пирометаллургическим или гидрометаллургическим. Пирометаллургический способ получения цинка состоит из окислительного обжига концентрата и восстановления и дистилляции цинка. При гидрометаллургическом производстве цинка исходный сульфидный концентрат также под-

вергается окислительному обжигу. Обоженный концентрат выщелачивают серной кислотой. Затем из раствора удаляют примеси и выделяют цинк методом электроэкстракции.

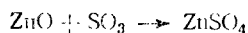
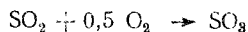
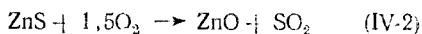
§ 2. Обжиг цинкового концентрата перед выщелачиванием

Цинковая обманка плохо растворима в серной кислоте.

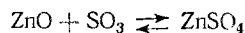
Оксид цинка ZnO , напротив, легко растворяется уже в слабых растворах серной кислоты при обычной температуре:



Поэтому перед выщелачиванием серной кислотой необходимо проводить окислительный обжиг сульфида цинка. В зависимости от условий обжига возможны следующие реакции:



Обжиг следует вести таким образом, чтобы основная масса цинка была связана в оксид, а содержание сульфата цинка в огарке не превышало бы необходимого количества для восполнения потерь SO_4^{2-} в процессе (около 3% S). Поэтому обжиг ведут при температурах 850—900°, превышающих температуру сульфатообразования, когда равновесие реакции



сдвинуту в сторону образования ZnO и SO_3 .

Наряду с сульфидом цинка в концентрате присутствуют различные примеси: сульфиды железа, свинца и меди, окислы железа, кремнезем, глинозем и др. Все они в какой-то степени влияют

ТАБЛИЦА 13

Состав цинковых концентратов некоторых отечественных заводов

Завод	Состав концентрата, %										
	Zn	Cd	Cu	Pb	As	Sb	Fe	S	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Зыряновский	55,61	0,20	0,40	3,76	---	---	---	32,3	---	---	---
Ленингорский	55,0	0,24	0,7	1,2	---	---	---	31,3	---	---	---
«Сихоти»	49,68	0,22	1,16	1,77	0,40	0,03	9,08	30,7	0,99	0,34	2,96
Красноуральский	51,67	0,20	0,95	0,29	-	-	-	33,7	-	-	-

шивание пульпы осуществляется с помощью пропеллерной мешалки, приводимой в движение электромотором. В воздушных (пневматических) агитаторах перемешивание производится путем пропу-

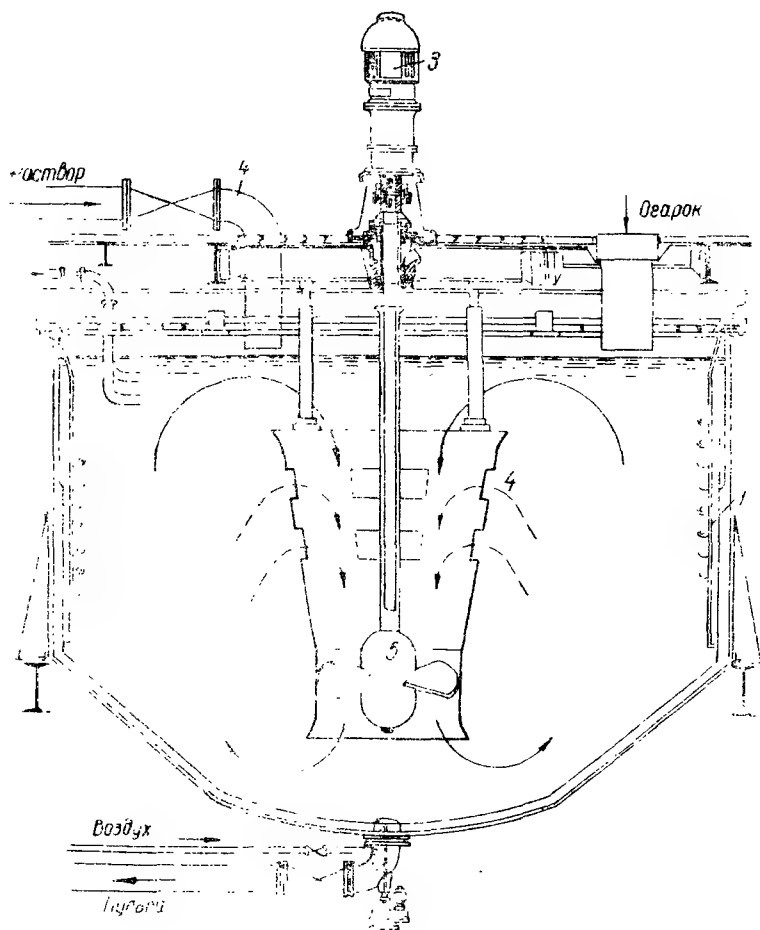


Рис. 22. Агитатор с механическим перемешиванием:
1—корпус; 2—крышка; 3—привод мешалки; 4—направляющая труба; 5—мешалка.

скаания сжатого воздуха, который движется вверх по вертикальной центральной трубе агитатора, увлекая за собой пульпу. Выщелачивание в пневматических агитаторах способствует окислению тех компонентов раствора, которые могут окисляться растворенным в воде кислородом, в частности окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Основной реакцией выщелачивания является реакция растворения окиси цинка. Одновременно с ней протекают также реакции растворения цинка из ортосиликата $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ и частично из феррита $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Кроме этих полезных процессов в ходе выщелачивания происходит переход в раствор большого числа примесей, например:

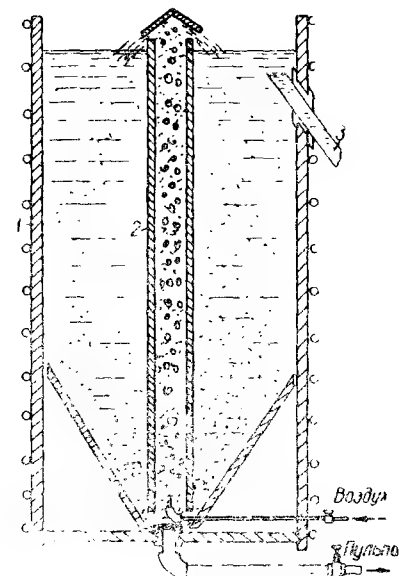
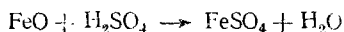
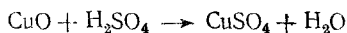


Рис. 23. Агитатор с воздушным перемешиванием:

1—корпус; 2—центральная труба; 3—сливной паутубок.

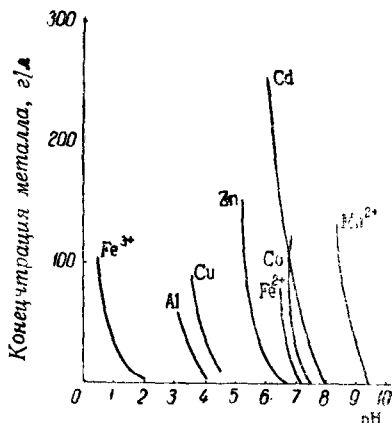


Рис. 24. Зависимость pH осаждения гидроокисей различных металлов от концентрации катиона.

Некоторые из этих примесей удаляются из раствора при доведении его до почти нейтральной реакции в конце выщелачивания. Возможность одновременной с выщелачиванием очистки раствора от ряда примесей основывается на том, что при нейтрализации раствора соли этих примесей подвергаются гидролизу при более низких значениях pH, чем ZnSO_4 , и образуют труднорастворимые гидроокиси или основные соли.

На рис. 24 приведены (по Б. В. Громову) значения pH образования гидратов для ряда металлов в зависимости от концентрации соли в сульфатном растворе. Из рис. 24 видно, что гидролиз 2 н. раствора ZnSO_4 с выпадением основной соли начинается при $\text{pH} = 5,3$, а такие примеси, как окисное железо (закисное железо предварительно окисляется в окисное кислородом воздуха в воздушных агитаторах, а также с помощью измельченного пиролюзита MnO_2), при этом значении pH уже практически целиком оказываются связанными в труднорастворимые соединения. Сурьма и висмут (на рисунке не приведены) гидролизуются при еще более низких величинах pH, чем железо

Мышьяк обычно захватывается гидроокисью железа и таким образом выводится из раствора.

Для повышения степени извлечения цинка выщелачивание ведут обычно в две стадии. В первой (кислой) стадии практически весь цинк исходной загрузки растворяется вместе с примесями в избытке кислоты, и получаются слабокислые растворы (4—6 г. л H_2SO_4), которые идут на вторую стадию выщелачивания новой порции огарка, причем остаточная кислота полностью нейтрализуется избытком огарка. Раствор после нейтральной стадии выщелачивания идет на дальнейшую очистку, а частично выщелоченный остаток от нейтрального выщелачивания поступает в кислую стадию в качестве загрузки.

Выщелачивание может быть непрерывным и периодическим. Наиболее распространенной является классическая схема непрерывного двухстадийного выщелачивания. По этой схеме весь отработанный электролит поступает на выщелачивание остатка после нейтрального выщелачивания (кислая стадия); частично нейтрализованный в кислой стадии раствор поступает на обработку свежего огарка (нейтральная стадия), где нейтрализуется полностью. Затем электролит идет на дополнительную очистку от негидролизующихся примесей и электролиз. Осадок после нейтральной стадии направляют на кислое выщелачивание для дальнейшего извлечения цинка.

Все операции указанной схемы выщелачивания: подача огарка, сгущение пульпы, подача илов (несков) на кислую стадию, циркуляция растворов и прочее осуществляются непрерывно, что обеспечивает полное полезное использование оборудования. Извлечение цинка получается высоким. Кеки кислой стадии содержат небольшой процент цинка (4—6%). Непрерывная схема легко может быть автоматизирована, она требует меньшего количества рабочей силы, чем периодическое выщелачивание, дает более однородные растворы.

Схема двухстадийного непрерывного выщелачивания может иметь разные варианты.

Во многих случаях не весь отработанный электролит подают на кислую стадию, большую или меньшую часть его можно направлять на нейтральное выщелачивание. В зависимости от этого изменяется доля цинка, растворяющегося в каждой стадии, и поведение примесей в нейтральном и кислом выщелачивании.

Существенным недостатком схем непрерывного выщелачивания является то, что режим их работы плохо поддается корректировке в случае изменения состава огарка и оборотного раствора. При периодическом выщелачивании можно изменять режим в соответствии с изменением состава сырья. Степень извлечения цинка при периодическом выщелачивании, как правило, более высокая, особенно при низкосортных концентратах.

Составы очищенного от примесей электролита

Завод	Состав электро				
	Zn	Cd	Cu	Pb	As+Sb
Челябинский	100	0,005	0,0002	—	0,00005
«Электроцинк»	115	0,00084	—	0,0019	0,0003
Усть-Каменогорский	125,5	0,0047	0,0005	0,0019	0,0001

Пульпа после выщелачивания огарка сгущается в сгустителях типа Дорра (рис. 25); фильтрация в зависимости от состава раствора и содержания в нем твердой фазы (отношение жидкого к твердому Ж : Т) производится на рамных, барабанных или дис-

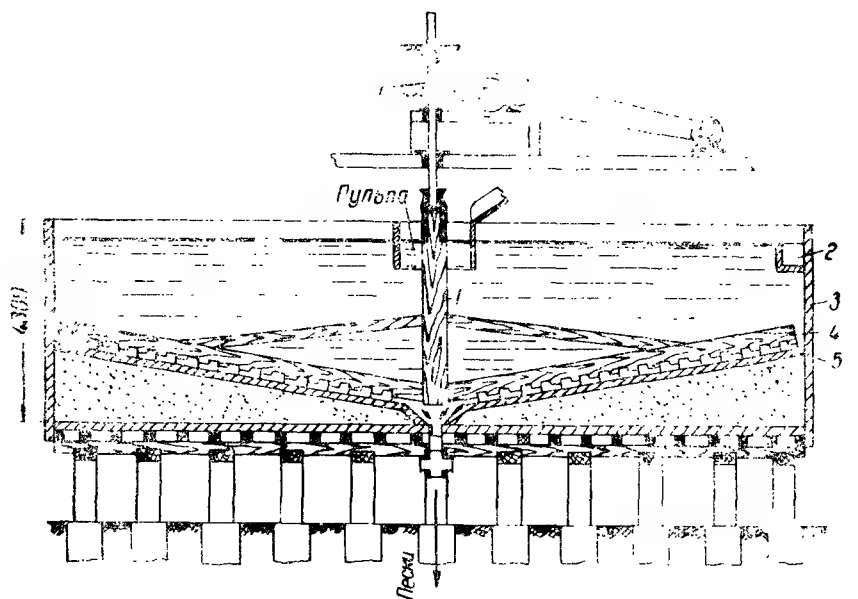
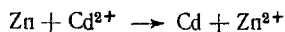
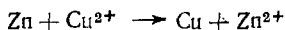


Рис. 25. Сгуститель:

1—вал; 2—карман для слива осветленного раствора; 3—корпус; 4—гребок; 5—конусное дноще.

ковых вакуум-фильтрах, или на фильтрпрессах. После удаления из нейтрального электролита примесей, дающих трудно-растворимые гидроокиси или основные соли, он поступает на очистку от меди и кадмия. Обе эти примеси удаляются из раствора цементацией цинковой пылью:



на некоторых отечественных заводах

лит, г/л

Fe	Ni	Co	Mn	Cl ⁻	F ⁻	Na+K	MgO	SiO ₂	CaO	Ge
0,20	—	0,020	3,5	0,01	0,03	—	0,17	0 10	—	0,0001
0,017	0,0088	0 0473	13,5	1,16	0,086	1,22	9,26	0,1	0,94	—
0,027	—	0,0147	5,0	0,044	0,005	5,75	3,9	—	0,91	—

Цинк, обладая значительно более электроотрицательным потенциалом, чем медь и кадмий, вытесняет их из раствора весьма полно. На практике процесс ведут таким образом, что дозировкой количества цинковой пыли сначала вытесняют медь, а затем кадмий в отдельный продукт (кадмисвая губка).

После операций цементации электролит направляют на удаление из него кобальта, а иногда и иона хлора. Первый обычно осаждают в виде труднорастворимого соединения—ксантогената кобальта $(C_2H_5OSH)_2Co$, а второй—в виде однохлористой меди.

Удаление свинца из электролита (если растворимость $PbSO_4$ превышает допустимый предел содержания свинца в электролите, необходимый для получения цинка высокой чистоты) можно осуществлять путем соосаждения свинца с труднорастворимым сульфатом стронция $SrSO_4$, в котором свинец изоморфно замещает стронций. Для этого в электролит добавляется карбонат стронция $SrCO_3$.

Составы очищенного электролита перед электролизом на ряде заводов приведены в табл. 15.

Остаток от выщелачивания цинкового огарка («отвальный» кек) содержит еще некоторое количество полезных компонентов (цинка, свинца, меди). Кеки перерабатываются обычно вельцеванием. Вельцевание заключается в нагреве кеков в смеси с углем до температуры 1200° во вращающейся трубчатой печи. Окислы свинца и цинка при этом восстанавливаются до металлов, металлы улетучиваются, тут же вновь окисляются кислородом печных газов и улавливаются в газоочистных устройствах. Из возгона цинк выщелачивается серной кислотой, а свинец остается в осадке. Остаток после вельц-процесса (клинкер) содержит медь и перерабатывается на медеплавильном заводе.

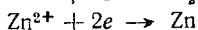
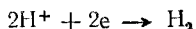
§ 4. Катодный процесс

Стандартный потенциал цинка $-0,76$ в, а ток обмена водорода на цинке очень мал, следовательно, перенапряжение выделения водорода на нем очень велико (см. табл. 1 и рис. 3). Это дает воз-

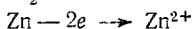
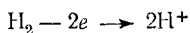
возможность осаждать на катоде цинк из кислых растворов. Схема поляризационных кривых водорода и цинка для чистого раствора, содержащего примерно 60 г/л Zn^{2+} и 100 г/л H_2SO_4 , представлена на рис. 26. Потенциал водорода φ_{H_2} в этом растворе близок к нулю, равновесный потенциал цинка $\varphi_{\text{PZn}} = -0,80$ в. Поляризационные кривые цинка идут значительно круче, чем водорода, так как ток обмена цинка на несколько порядков больше.

При погружении цинковой пластины в кислый раствор ZnSO_4 на границе электрод—электролит возможны:

катодные реакции (восстановление):



анодные реакции (окисление):



Протекание наряду с реакциями ионизации и разряда цинка реакций ионизации и разряда водорода приводит к тому, что потенциал цинковой пластины в указанном растворе будет отличаться от равновесного потенциала цинка ($-0,80$ в). Действительный потенциал цинка (стационарный, или компромиссный потенциал $\varphi_{\text{стZn}}$) будет определяться равенством суммы токов анодных реакций цинка (кривая 4) и водорода (кривая 2) сумме токов катодных реакций цинка (кривая 3) и водорода (кривая 1). Как видно из рис. 26, стационарный потенциал цинковой пластины окажется положительнее равновесного потенциала цинка.

Легко заметить, однако, что баланса количеств разряжающихся и ионизирующихся ионов цинка и водорода при этом не будет, так как сумма скоростей (токов) катодных реакций выделения цинка и водорода (отрезок oc) будет компенсироваться практически лишь скоростью одной анодной реакции окисления цинка (отрезок oc'), поскольку скорость второй анодной реакции $\text{H}_2 - 2e \rightarrow 2\text{H}^+$ при этом потенциале (значительно удаленном в электроотрицательную сторону от равновесного водородного) ничтожно мала и ее можно не учитывать. Следовательно, при стационарном потенциале цинк будет только растворяться, а водород только выделяться. Если мы теперь подвергнем цинковую пластину катодной поляризации, то через электрод потечет ток, и баланс электрических зарядов нарушится. Скорость суммы катодных реакций будет больше скорости анодной реакции на величину внешнего тока. Однако до тех пор, пока катодный потенциал вследствие поляризации внешним током не достигнет равновесного потенциала цинка φ_{PZn} , видимого выделения цинка на катоде не будет (скорость реакции 4 останется больше, чем скорость реакции 3), а будет выделяться только водород. Как только

потенциал катода превысит значение равновесного потенциала φ_{pZn} , сразу же на катоде наряду с водородом начнет выделяться цинк. Так как поляризационная кривая водорода идет полого, а цинка круто, то с повышением катодной поляризации и, следовательно, катодной плотности тока выход по току будет расти (в том числе и за счет снижения скорости анодной реакции 4). Например при потенциале $\varphi_{\text{к}}$ выход по току цинка будет соответствовать отношению отрезков $(a\bar{e}-a\bar{b}) : a\bar{g}$.

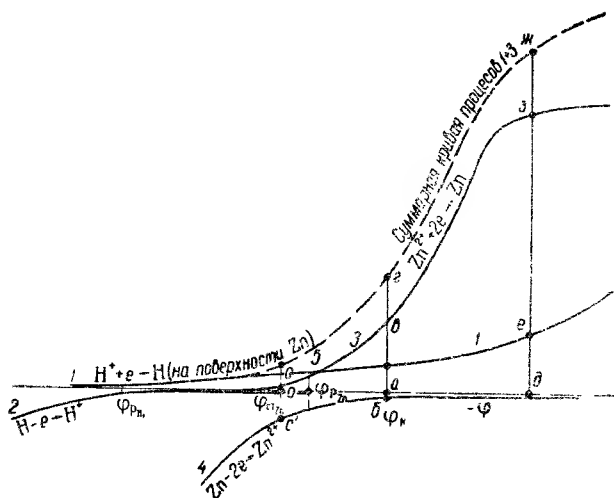


Рис. 26. Поляризационные кривые процесса электроэкстракции цинка.

Рассмотренная схема поляризационных кривых строго справедлива для области не очень высоких плотностей тока, когда концентрационной поляризацией для цинка можно пренебречь.

При значительном повышении плотности тока начнет проявляться все больше и больше концентрационная поляризация по цинку и поляризационная кривая 3 будет смещаться в сторону электроотрицательных значений. При весьма больших плотностях тока наступит предельный ток по цинку. При этом дальнейшее повышение плотности тока будет возможно лишь за счет увеличения скорости выделения водорода. В области, где начинает сказываться концентрационная поляризация для цинка, начиная с некоторого значения плотности тока, выход по току (выражаемый отношением отрезков $d\bar{z} : d\bar{ж}$) будет с повышением плотности тока падать. Необходимо, однако, отметить, что существенное понижение выхода по току с ростом плотности тока наблюдается обычно в области таких больших плотностей, которые в практике электролиза цинка не достигаются.

Несколько усложняется процесс, когда цинк содержит примеси, могущие образовывать микрокатоды, на которых выделение водорода идет с меньшим перенапряжением. При погружении загрязненного цинка в раствор возможно выделение водорода как на цинке, так и на примесях других металлов, образующих на цинке микрокатоды. Это приводит к сдвигу катодной поляризационной кривой водорода влево и вверх, т. е. к большей скорости процесса.

Из-за интенсивного выделения водорода стационарный потенциал сдвинется в сторону более положительных потенциалов, и ток обмена при $\varphi_{\text{стZn}}$ станет больше, чем в случае абсолютно чистого цинка. Следовательно, разность потенциалов между φ_{PZn} и $\varphi_{\text{стZn}}$ будет больше, чем в первом случае, и для того, чтобы достигнуть φ_{PZn} и обеспечить выделение цинка на катоде, необходима большая катодная поляризация, т. е. большая плотность тока. С ростом катодной поляризации (и плотности тока) выход по току цинка будет расти, но медленнее, чем в первом случае.

Увеличение суммарной поверхности микрокатодов (загрязнения осадка) приводит к еще большему сдвигу катодной кривой выделения водорода вверх и влево, а стационарного потенциала в положительную сторону. Следовательно, при какой-то величине поверхности микрокатодов может создаться такое положение, что практически нельзя будет поляризовать электрод настолько (нужна недостижимо большая плотность тока), чтобы был достигнут равновесный потенциал цинка. В этом случае катодное выделение цинка становится вообще невозможным.

Все примеси, содержащиеся в цинковом электролите, могут быть подразделены на следующие основные группы:

- 1) катионы металлов, более электроположительных, чем цинк, и катионы металлов, более электроотрицательных, чем цинк, но благодаря деполяризации выделяющихся на катоде;
- 2) катионы металлов, более электроотрицательных, чем цинк, и не разряжающихся на катоде;
- 3) анионы;
- 4) органические вещества.

Наибольшее значение в электроэкстракции цинка имеют примеси первой группы. К ним относятся: кобальт, никель, сурьма, мышьяк, свинец, медь, железо, германий и др.

Из этих примесей железо, кобальт и никель, выделившись на цинке, образуют участки катода с меньшим перенапряжением на них водорода, что приводит к снижению выхода по току цинка. Помимо образования микроэлементов железо вызывает снижение выхода по току за счет протекания реакции окисления у анода FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и восстановления у катода $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в FeSO_4 . Заметное снижение выхода по току за счет окисления и восстановления железа наблюдается при содержании его свыше 300 мг/л.

Вредное влияние кобальта и никеля значительно повышается в присутствии других примесей, особенно сурьмы, которая способствует получению рыхлой, сильно развитой поверхности катодного цинка. Работа микроэлементов, образованных никелем и кобальтом, помимо снижения выхода по току, приводит к получению изъеденных, дырчатых катодных осадков. Действие этих двух примесей может быть значительно уменьшено введенным коллоидом (клея).

Сурьма и германий оказывают еще более пагубное влияние на процесс электролиза. Причиной этого является, по-видимому, образование гидридов этих металлов (например, GeH_4). Будучи крайне нестойкими, эти гидриды в момент своего образования разлагаются электролитом с выделением водорода. Катодный металл при этом получается рыхлым, ноздреватым, что способствует его коррозии в электролите.

Вредное действие мышьяка заключается в образовании микроэлементов. Кроме того, при содержании мышьяка в растворе свыше $0,1 \text{ мг/л}$ возможно образование сильно ядовитого газа арсена AsH_3 .

Кадмий и свинец заметно не влияют на выход по току. Их предельное содержание в растворе определяется из условия загрязнения ими катодного осадка.

Медь образует весьма активные микрокатоды. При повышении содержания в катодном цинке меди получают бракованные губчатые осадки. Вредное действие меди возрастает при одновременном присутствии кобальта и сурьмы.

Из металлов второй группы примесей содержание значительных количеств (порядка десятков г/л) натрия, магния и калия способствует увеличению вязкости растворов и снижает их электропроводность, что приводит к возрастанию напряжения на ванне. Кроме того, эти примеси могут вызвать снижение выхода по току за счет накопления их в прикатодном слое, что приводит к затруднению диффузии к катоду ионов цинка и влечет за собой возрастание концентрационной поляризации. При малых содержаниях эти металлы безвредны.

Марганец занимает особое положение среди других металлов второй группы примесей. В исходном электролите марганец содержится в виде MnSO_4 и его действие аналогично действию натрия, магния и калия. В процессе электролиза двухвалентный марганец окисляется на аноде до трех-, четырех-, пяти- и семивалентного. Марганец, окислившись у анода в двухокись, выпадает в шлам, ионы шести- и семивалентного марганца диффундируют к катоду, где снова восстанавливаются до двухвалентного марганца, и т. д.; протекание этих окислительно-восстановительных реакций снижает выход по току. Помимо этого, ионы шести- и семивалентного марганца являются и поляризаторами по отношению к выделению водорода на катоде.

дах микроэлементов, что также ведет к снижению выхода по току.

Из примесей третьей группы наибольшее значение имеет ион хлора. Его вредное действие, как уже указывалось в главе II, проявляется в интенсивной коррозии свинцовых анодов и другой свинцовой арматуры ванны. Другие анионы не оказывают заметного влияния на процесс.

К четвертой группе примесей относятся: клей, мыльный корень, ксантогенат и пр. К этой же группе можно отнести и SiO_2 . Часть из них (клей, мыльный корень) специально вводят в электролит. Примеси этой группы оказывают большое влияние на структуру катодного осадка цинка и таким образом отражаются на выходе по току. При неровном дендритном осадке на выступающих гранях кристаллов цинка наблюдаются локальные повышения плотности тока, вызывающие местную концентрационную поляризацию и приводящие к выделению водорода, т. е. к снижению выхода по току. Одновременно на большей части осадка, имеющего развитую поверхность, наблюдается понижение фактической плотности тока, что, как уже отмечалось, также ведет к снижению выхода по току.

При небольшом содержании клей способствует образованию гладких мелкокристаллических осадков. При значительном содержании в растворе клей, как и ксантогенат и другие поверхностно-активные вещества, ухудшает качество осадка и вызывает снижение выхода по току.

В табл. 16 приведены установленные практикой предельно допустимые содержания примесей в электролите.

ТАБЛИЦА 16

Предельно допустимые содержания отдельных примесей в электролите

Примесь	Нормальное содержание, г/л (месяц)	Допустимое содержание, г/л	Примесь	Нормальное содержание, г/л (месяц)	Допустимое содержание, г/л
Железо	0,1	0,1	Свинец	0,0005	0,002
Кобальт	0,003	0,02—0,03	Марганец	3	10 и более
Никель	0,001	0,005	Натрий и калий	2	10 и более
Сурьма	0,0001	0,0005	Магний	2	20 и более
Германий	0,00005	0,0001	Хлор	0,02	0,1
Мышьяк	0,0001	0,001	Фтор	0,02	0,08
Кадмий	0,001	0,010	Клей	0,02	0,06
Медь	0,0005	0,002			

На поляризацию при выделении водорода и цинка сильное влияние оказывает температура. С повышением температуры перенапряжение при выделении водорода снижается быстрее, чем поляризация при разряде ионов цинка. Поэтому условия для катодного выделения цинка с ростом температуры ухудшаются,

и на практике процесс электролиза ведут при температурах не выше 35—40°.

Увеличение кислотности до величин порядка 200 г/л H_2SO_4 влияет на ток обмена водорода и его равновесный потенциал. Однако это изменение не очень существенно, и процесс восстановления цинка в указанных пределах кислотности идет без осложнений.

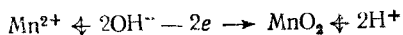
Понижение концентрации цинка в растворе может ускорить наступление концентрационной поляризации и соответственно вызвать снижение выхода по току.

§ 5. Анодный процесс

При электроэкстракции цинка, как и при электроэкстракции меди, применяются свинцовые аноды. В сернокислом электролите свинец пассивируется, покрываясь в конце концов электропроводной пленкой двуокиси свинца PbO_2 , на которой и протекает основной анодный процесс электроэкстракции — выделение кислорода (стр. 53).

Выделение кислорода на свинцовом электроде, покрытом двуокисью свинца, протекает со значительным перенапряжением, возрастающим с повышением плотности тока и снижением температуры. Применение в качестве материала анода сплава свинца с 1% серебра несколько снижает кислородное перенапряжение.

Побочным анодным процессом является окисление MnSO_4 , в результате чего на поверхности анода выделяется MnO_2 :



Двуокись марганца, выделяющуюся в осадок, периодически извлекают и используют при очистке растворов (для окисления двухвалентного железа до трехвалентного). Часть MnO_2 , удерживаемая на поверхности анода, увеличивает переходное сопротивление и вызывает повышение напряжения на ванне. В связи с этим аноды следует чистить. При их очистке удаляется и слой PbO_2 . В результате этого увеличивается износ анодов и возрастает загрязнение катодного цинка свинцом. Поэтому рекомендуется поддерживать умеренных концентраций Mn^{2+} в растворе, что позволяет реже производить очистку анодов.

§ 6. Электролит

Состав электролита в ваннах близок к составу отработанного электролита. Все электроды работают примерно в одинаковом растворе, состав которого во времени не изменяется. Убыль цинка в электролите в ходе электролиза и возрастание кислотности непрерывно компенсируются притоком свежего, бо-

готового цинком нейтрального электролита. Равномерный состав электролита обеспечивается перемешиванием за счет притока свежего раствора и слива отработанного электролита, конвективным движением потоков более нагретого и более холодного раствора, а также выделяющимися на электродах пузырьками газов (H_2 и O_2). Различие в кислотности между отдельными участками ванны не превышает 1—2 г/л.

Интенсивность подачи свежего раствора определяется производительностью ванны и составом исходного и сливаемого растворов. Ее увеличивают с повышением производительности (характеризуемой силой тока, проходящего через ванну). Обычно скорость циркуляции колеблется в пределах 1,5—4,0 л/мин (0,5—2,0 л на 1 м³ объема ванны в минуту).

Система циркуляции на цинковых заводах обычно однокаскадная. Это обеспечивает одинаковую работу всех ванн в данной циркуляции. В некоторых случаях применяется многокаскадная система, при этом во всех ваннах на разных ступенях каскада составы электролита различны: в верхней ванне он наиболее богат цинком, в нижней — наиболее богат серной кислотой и является отработанным.

В отличие от основных компонентов электролита — сульфата цинка и серной кислоты, — содержания примесей в свежем и отработанных растворах отличаются не очень резко. Это объясняется тем, что при тех крайне малых содержаниях примесей, которые допустимы в электролите, осаждения или выпадения в шлам большинства примесей в значительных количествах не происходит, и они остаются в растворе. Ввиду того, что отработанный электролит, пройдя операцию выщелачивания, подвергается очистке практически от всех примесей, накопления последних в растворе, как правило, не происходит.

Помимо коллоидных добавок, призванных улучшить осадок и нейтрализовать вредные примеси (расход добавок составляет обычно 100—300 г/м³ Zn), при электролизе цинка применяют специальные пенообразователи, которые создают пену на поверхности электролита. Пена препятствует образованию в цехе серно-кислотного тумана. В качестве пенообразователя обычно применяют мыльный корень. Иногда вместо пены электролит в ванне покрывают слоем мелко толченой пробки.

Электропроводность цинкового электролита в значительной степени зависит от содержания в растворе сульфата цинка и серной кислоты. Сопротивление чистых растворов серной кислоты примерно в 10—12 раз ниже сопротивления чистых растворов сульфата цинка той же концентрации, поэтому электропроводность цинкового электролита главным образом определяется концентрацией серной кислоты. Повышение температуры снижает сопротивление электролита. При 35° электропроводность типичного отработанного электролита, содержащего 50—60 г/л Zn

и 100—120 г/л H_2SO_4 , составляет 0,3—0,4 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, электропроводность же «нейтрального» раствора, поступающего в ванну, содержащего 110—120 г/л Zn , составляет только около 0,07—0,08 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

Важнейшим фактором, сильно влияющим на электролиз, является температура электролита. В ходе выщелачивания огарка за счет его физического тепла (огарок обычно идет на выщелачивание прямо из обжиговой печи) и, главное, за счет тепла экзотермической реакции растворения окиси цинка раствор сильно разогревается (иногда до 70—80°).

При операциях сгущения, фильтрации и очистки нейтральный раствор постепенно охлаждается, тем не менее при поступлении в ванну его температура может достигать до 35—40°. В процессе электролиза происходит интенсивный разогрев электролита, и температура в ванне может сильно возрасти, что приводит к снижению выхода по току. Поэтому процесс электроэкстракции нуждается в искусственном охлаждении электролита. Охлаждение можно осуществлять как в каждой отдельной ванне, так и централизованно. Индивидуальное охлаждение электролита производят с помощью специальных холодильников, помещаемых в ванну. Холодильник представляет собой свинцовый или алюминиевый змеевик (рис. 27), по которому циркулирует охлаждающая вода. Охлаждение при индивидуальном способе регулируется изменением расхода питающей змеевики воды.

В последнее время на ряде заводов получила распространение система централизованного охлаждения электролита. При этой системе весь нейтральный раствор перед поступлением на электролиз подвергается охлаждению и уже охлажденный распределяется по ваннам.

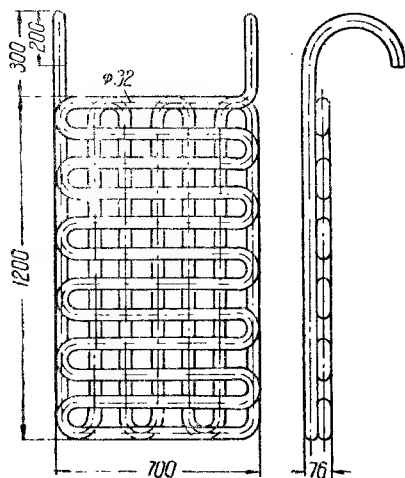


Рис. 27. Свинцовый холодильник

§ 7. Конструкция ванн

Ванны для электролиза цинка представляют собой прямоугольные сосуды длиной 2—3 м, шириной 0,8—1,1 м и глубиной 1,0—1,5 м. Материалом для изготовления ванн служит железобетон или дерево. Наибольшее распространение получили железобетонные ванны.

бетонные ванны. Железобетонные ванны (рис. 28) изготавливаются индивидуальными, что облегчает их ремонт. Наружная поверхность ванны обычно защищена кислотоупорным лаком и частично винипластом. С внутренней стороны ванну футеруют рольным свинцом или винипластом на рубероидной прокладке.

Деревянные ванны изготовляют как индивидуальными, так и в виде блока ванн из 20—25 шт. (рис. 29). С наружной стороны ванны покрывают битумным лаком. Футеровка ванн свинцовая или винипластовая. Ванны устанавливают на железобетонных столбах и изолируют фарфоровыми или стеклянными плитками (для предотвращения утечек тока).

Число анодов в ваннах колеблется от 15 до 30 (катодов на один меньше), расстояние между одноименными электродами около 60 мм. Материалом для анодов служит свинец или свинцово-серебряный сплав (1% Ag). Последний, помимо большей коррозионной стойкости, обладает большей прочностью и твердостью и более электропроводен, чем чистый свинец. Длина анодов составляет примерно 700—1100 мм, ширина 500—650 мм, толщина листа 5—10 мм (рис. 30). Анод обычно изготовляют несколько меньше катода, что способствует более равномерному распределению тока на последнем. Анодный лист часто делают дырчатым в целях уменьшения его веса и лучшей циркуляции электролита. На края листа надевают специальные ограничители из винипласта, которые предотвращают короткие замыкания электродов вследствие коробления или неправильной подвески. Срок службы свинцового анода 1,5—2 года, свинцово-серебряного 3—4 года. За этот срок аноды теряют вследствие коррозии 15—25% своего веса.

Катодные листы (основы, матрицы) имеют длину и ширину на 20—25 мм больше, чем у анодов, толщина катода 2,5—5,0 мм. Материалом служит алюминий. Для облегчения сдирки цинка на края катодного листа надевают ограничители (планки), которые не дают цинковому осадку на одной и на другой стороне катода срастаться. На заводах часто наблюдается явление трудной сдирки цинка с катодного листа. Причина ее еще недостаточно выяснена. Часто трудная сдирка является результатом наличия на поверхности алюминиевого листа мелких борозд, углублений,

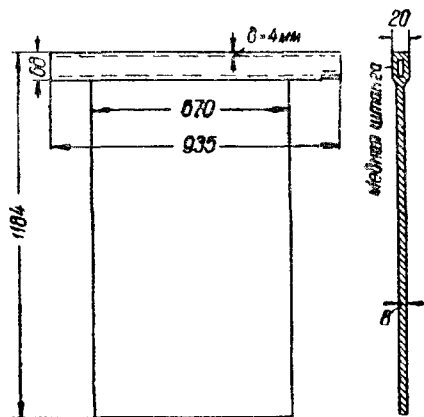


Рис. 30. Свинцовый анод для электролиза цинка

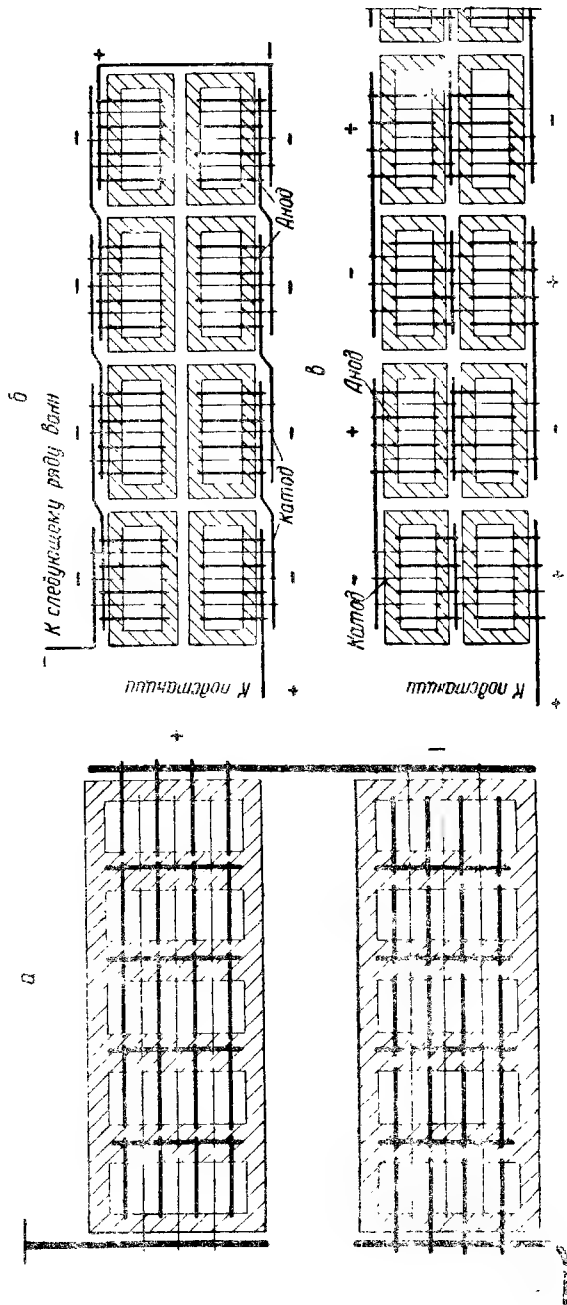


Рис. 31. Системы ошпунковки ванн: а—система Ускера; б—система мультитиль; в—система Анаконда.

царапин и других повреждений, в которых происходит срачивание цинка с алюминием. Для облегчения сдирки катодные матрицы следует периодически шлифовать. С явлением трудной сдирки борются также добавлением в электролит очень небольших количеств сурьмы (0,2—0,3 мг/л).

Для ванн используется только параллельное включение электродов. Число ванн в серии может быть различно (от 100 до 300), напряжение на серии колеблется в пределах 350—800 в.

На рис. 31 приведены различные системы коммутации и оши-
новки при последовательном соединении ванн в серии.

§ 8. Технологические показатели и технологическая схема процесса электроэкстракции

В табл. 17 приведен примерный баланс напряжения на цинково-
возэлектролитной ванне.

ТАБЛИЦА 17

Баланс напряжения на цинковоэлектролитной ванне при 32°

(Расстояние между электродами 76 мм, катодная плотность тока 370 а/м²
и кислотность электролита 90 г/л H₂SO₄)

Составляющие баланса напряжения	Напряжение, в	Распределение напряжения на ванне, %
Потенциал анода	2,09	56,5
Потенциал катода	0,80	21,3
Падение напряжения в электролите	0,56	15,2
Падение напряжения в контактах и электродах	0,26	7,0
Напряжение на ванне	3,71	100,0

На практике напряжение на ванне колеблется обычно в пре-
делах 3,1—3,8 в.

На рис. 32 приведена зависимость напряжения на ванне от
расстояния между электродами при различных плотностях тока.

Удельный расход энергии определяется напряжением на ванне
и выходом по току. Напряжение на ванне понижается с умень-
шением плотности тока, а выход по току при этом падает.

На рис. 33 представлена зависимость удельного расхода элек-
троэнергии от концентрации серной кислоты, влияющей как
на удельное сопротивление электролита и, следовательно, на на-
пряжение на ванне, так и на выход по току.

Для каждого конкретного условия проведения электролиза
(кислотности, температуры и пр.) можно найти такую плотность
тока, при которой удельный расход энергии будет минимальным.
При выборе оптимальной плотности тока учитывается, однако,
не только удельный расход энергии, но и производительность,
капитальные затраты и пр. Поэтому процесс не всегда ведут при
такой плотности тока, которая соответствует минимально воз-

можному расходу электроэнергии. Обычно удельный расход энергии составляет 3000—3500 *квт-ч* на 1 *т* цинка. Чистота ка-
тодного цинка 99,97—99,99 %.

Обычно процесс электролиза в заводских условиях проводят на средних плотностях тока (300—450 *а/м²*). Однако возможно использование и более интенсивных режимов, когда показатели процессов резко отличаются от рассмотренных в сторону увеличения плотности тока до 1000 *а/м²*, возрастания кислотности электролита до 250—300 *г/л* H_2SO_4 и изменения других параметров, характеризующих процессы обжига, выщелачивания и электролиза (так называемая форсированная схема работы, или схема завода Келлог по способу Тейнтонa).

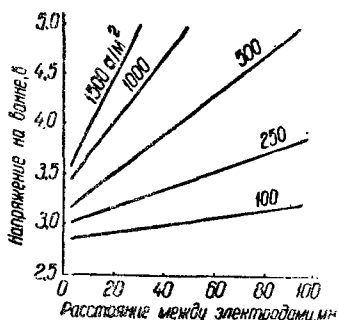


Рис. 32. Зависимость напряжения на ванне от расстояния между электродами при различных плотностях тока (100 *г/л* Zn , 60 *г/л* H_2SO_4 и при 25°).

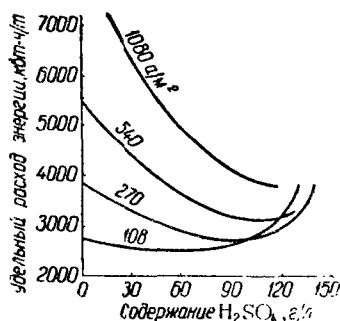


Рис. 33. Зависимость удельного расхода электроэнергии при электролизе цинка от кислотности электролита при различной плотности тока (80 *г/л* Zn , расстояние между электродами 50 мм).

Сущность работы по форсированной схеме заключается в том, что обжиг цинкового концентрата ведут при высоких температурах (порядка 1000°) с большой скоростью. Значительная часть цинка при этом связывается в феррит. Чтобы обеспечить высокую степень извлечения цинка из малорастворимого феррита, выщелачивание проводят при повышенной температуре (до 80°) и высокой кислотности раствора. Для получения высоких выходов по току в условиях высокой кислотности отработанного электролита плотность тока в электролитических ваннах должна составлять не менее 800—1000 *а/м²*. Удельный расход электроэнергии при этом получается не выше обычного (3000—3500 *квт-ч/т*), за счет резкого уменьшения сопротивления электролита ввиду большой его кислотности.

По сравнению со стандартной схемой получения электролитного цинка форсированная схема имеет ряд преимуществ. В первую очередь к ним относятся значительное повышение

Характеристики	Завод								
	Анакон- дэ (США)	Трейл (Канада)	Грэт— Фоллс (США)	Корпус Кристи (США)	Монсанто (США)	Рисдон (Тасмания)	Шопеницы (Польша)	Магдебург (ГДР)	Келлог (США)
Состав очищенного электролита									
Zn, г/л	—	127	107,5	135	—	109,6	135	170	220
Cd, »	—	0,0045	0,0024	0,0015	—	0,0046	0,001	0,00011	0,002
Cu, »	—	0,0001	—	0,0004	—	0,0014	—	0,0001	—
Fe, »	—	0,019	0,046	0,02	—	0,0011	—	0,0001	0,075
Co, »	—	0,0037	0,002	0,0018	—	0,0102	—	0,0012	0,001
Cl ⁻ , »	—	0,11	0,12	—	—	0,139	—	—	0,045
Mn, »	—	0,56	3,7	5	—	6,5	3	3	2,5
F ⁻ , »	—	0,023	—	—	—	0,019	0,035	—	—
Состав отработанного электролита									
Zn, г/л	—	54	55	—	—	50	—	60	30
H ₂ SO ₄ , »	—	107	110	—	—	90	—	160	300
Характеристика ванн									
		Продерит, железо- бетон	—	Железо- бетон	Железо- бетон	Дерево	Железо- бетон	Продерит	Дерево
Размеры:									
длина, мм	—	2280	—	2230	—	—	3290	1580	2040
ширина, »	—	—	—	860	—	—	1105	1120	900
высота, »	—	1220	—	1470	—	—	1550	1680	1300
Число анодов, шт	—	17	—	25	28	34	28	17	28
Система опиновок	—	—	—	Ускер	Мультипл	Мультипл	Мультипл	Мультипл	Ускер

Размеры:

ДЛИНА, мм

ширина, »

« ПИОНЕР, МОЛОДЁЖЬ ИЛИ

ОШИНОВКЕ

Завод

Характеристики	Анакон- да (США)	Трейл (Канада)	Грег- Фолс (США)	Кортус Кристи (США)	Монсанто (США)	Рисдон (Тасмания)	Шопеницы (Польша)	Маттебург (1 ДР)	Келлог (США)
Характеристика анодов									
Материал	—	Pb	Pb+1% Ag	Pb+1% Ag	—	Pb	Pb+1% Ag	Pb+1% Ag	Pb+1% Ag
Размеры:									
длина, мм	—	840	1120	787	—	1105	1127	1100	800
ширина, »	—	560	584	498	—	584	640	592	490
толщина, »	—	6,3	9,5	8,0	—	9,5	10,0	8,0	4,8
Характеристика катодов									
Вес, кг	—	3,6	9,96	—	—	—	—	—	—
Активная поверхность, м²	—	0,897	1,17	—	1,14	—	1,145	1,152	0,745
Размеры:									
длина, мм	—	914	1113	—	1067	—	1102	1145	1180
ширина, »	—	610	660	—	610	—	610	620	525
толщина, »	—	5	4,8	—	5,56	—	5	5	3,2
Расстояние между катодами, мм	—	—	—	—	76,2	—	72	46	32
Технико-экономические показатели									
Катодная плотность тока, а/м²	320	400	350	550	393	285	320	520	740
Напряжение на ванне, в	—	3,5	3,4—3,6	—	—	3,54—3,6	3,6	3,4	3,4
Выход по току, %	94	91—94	91—94	—	89,5	92,8	93—94	86—90	88—89
Удельный расход электроэнергии, кет-ч/т	3320	3130—3330	3100—3310	3330	3042	—	3180	3210	3170
Температура, °С	—	30—40	45—50	—	—	35—40	40—45	35—40	35—37

Скорость циркуляции на ванну, л/мин	—	—	—	—	2,1—12,6	1,75	45
Извлечение цинка из раствора при электролизе, г/л	—	—	—	—	90	100	180
Расход коллоидов, г/м	300	—	—	—	100	360	750
Съем катодного цинка с ванны, кг/м ³ сутки	—	—	—	—	78	136	137
Сила тока на ванну, а	8000	—	—	11800	10000	9500	8000 9100
Объемная плотность тока, а/м ³	3700	—	4150	—	2860	5300	4900, 5600
Состав катодного цинка							
Zn, %	99,968	—	—	—	—	—	99,998
Cd, %	0,005	—	—	—	—	—	0,0001
Pb, %	0,024	—	—	—	—	—	0,0004
Fe, %	0,0017	—	—	—	—	—	0,0004
Cu, %	0,001	—	—	—	—	—	0,0008

производительности основного оборудования и снижение капитальных затрат на строительство.

Главным недостатком форсированной схемы является необходимость применения специальной аппаратуры из дорогостоящих материалов, обладающих высокой коррозионной устойчивостью. Этот недостаток приводит к тому, что общие затраты на строительство и оборудование получаются не меньше, чем при стандартной схеме. Износ оборудования при форсированной схеме наступает значительно быстрее. Поскольку к тому же обслуживание процессов при форсированной схеме усложнено и обходится дорого, она не получила до настоящего времени широкого распространения.

В табл. 18 приведены технические показатели работы ряда зарубежных заводов.

На рис. 34 приведена технологическая схема одного из крупных цинковых заводов.

§ 9. Новое в электролизе цинка

Непрерывный электролиз. В последнее время В. В. Спендером с сотрудниками проводятся успешные опыты по разработке непрерывного процесса электролиза цинка на вращающемся барабане или на движущейся непрерывной ленте. Осаждающийся на катоде цинк непрерывно снимается с барабана или вращающейся ленты и наматывается на барабаны. Рулоны цинка затем поступают на переплавку. Преимуществом этого способа является возможность ведения электролиза на очень высоких плотностях тока, достигающих 6000 а/м^2 , и непрерывность процесса, допускающая его комплексную автоматизацию.

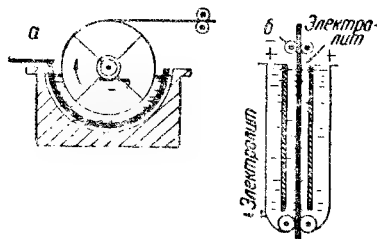


Рис. 35. Схемы барабанной и щелевой ванн:

а — барабанная; б — щелевая.

Схемы простейших барабанной и щелевой ванн приводятся на рис. 35. При работе на барабанных ваннах в полупромышленных условиях достигнут выход по току 90%. Напряжение на ванне составляет 4 в при катодной плотности тока 4000 а/м^2 . Если плотность тока повысить до $10\,000 \text{ а/м}^2$, выход по току снизится на 10% и напряжение увеличится на 1 в.

Электролиз хлоридных растворов может оказаться перспективным не только для электролиза цинка, но и для других случаев электролиза цветных металлов. В этом случае на аноде вместо бесполезного кислорода будет выделяться хлор, который можно использовать для хлорирования продуктов, содержащих цинк, и перевода их в водорастворимую форму.

КАДМИЙ

Кадмий относится к числу относительно редких цветных металлов. В основном его используют в производстве щелочных (кадмиево-никелевых) аккумуляторов, для антикоррозионных покрытий (кадмирование) и для приготовления специальных сплавов.

В природе кадмий встречается в качестве примеси к рудам других цветных металлов. Основным сырьем для его производства служат побочные продукты, получаемые в металлургии меди, свинца и цинка. Извлечение кадмия из этого сырья может производиться либо пирометаллургическим (дробная дистилляция), либо гидрометаллургическим методом, либо комбинацией того и другого. Наиболее распространенным является гидрометаллургический метод. При получении кадмия по этому способу проводят следующие операции: 1) окисление металлического кадмия, 2) выщелачивание, 3) очистку раствора и осаждение кадмиевой губки, 4) окисление губки, повторное растворение ее и очистку раствора, 5) электроэкстракцию, 6) переплавку катодного кадмия.

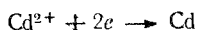
Окисление кадмия производят в тех случаях, когда кадмий в сырье находится в основном в виде металла и сырье, кроме того, содержит мышьяк, сурьму и германий. Цель окисления — перевести металлический кадмий в более легко растворимую окись и удалить большую часть мышьяка, сурьмы и германия. Окисление производится обжигом материала при 600—700°; мышьяк, сурьма и германий улетучиваются при этом в виде окислов.

Выщелачивание огарка или сырого материала производится с помощью части отработанного электролита, кадмиевых или цинковых электролитных ванн, содержащего соответственно 50—60 или 90—100 г/л свободной H_2SO_4 . Кадмий переходит в раствор в виде сульфата $CdSO_4$; вместе с ним растворяется некоторое количество меди, цинк, часть железа и другие примеси (As, Sb, Co и др.). Полученный раствор содержит, например, 5—7 г/л Cd, 90—100 г/л Zn, 15—20 г/л Cu, 0,03—0,09 г/л Fe и небольшое количество других примесей.

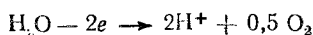
Раствор подвергают очистке от меди цементацией. Цементацию производят с помощью цинковых листов и цинковой пыли. Содержание меди в растворе в процессе очистки снижают до 0,1—0,2 г/л (более полной очистки производить нельзя, так как начинается цементироваться кадмий). Очищенный от меди раствор направляют на цементацию кадмия. Цементацию производят с помощью цинковой пыли, подающейся в избытке. Цементный кадмий (кадмиевая губка) содержит приблизительно 50% Cd, 20% Zn, 3% Cu. Содержание кадмия в растворе снижается до 0,01 г/л. Этот раствор направляют на электролиз цинка. Полученную кадмиевую губку окисляют. Для этого ее складывают в штабели. В процессе хранения в теплом и влажном помещении в течение 2—3 недель кадмий окисляется до окиси CdO .

Окисленную губку направляют на выщелачивание отработанным кадмиевым электролитом с добавкой серной кислоты. Содержание серной кислоты в растворе составляет 70—80 г/л. Выщелачивание ведут до возможно полной нейтрализации раствора. Нейтральный раствор очищают от меди цементацией с помощью свежесаженной неокислившейся кадмиевой губки. Очищенный раствор может содержать, например, 80—90 г/л Cd, 50—60 г/л Zn, 0,005 г/л Cu, 0,03—0,02 г/л Fe, 8—10 г/л Mn. Затем раствор поступает на электроэкстракцию.

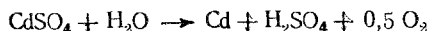
Электроэкстракция кадмия имеет много общего с электроэкстракцией цинка, хотя кадмий и является значительно более электроположительным металлом (стандартный потенциал $\varphi_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -0,4$ в). Основным катодным процессом является реакция:



На аноде идет окисление молекул воды:



Суммарная реакция процесса



приводит к регенерации серной кислоты.

Значительное перенапряжение водорода на кадмии делает возможным осаждение металла в кислом растворе с приемлемым выходом по току. Отработанный электролит содержит 50—60 г/л свободной H_2SO_4 и 30—40 г/л Cd.

Основной примесью в электролите является цинк. Благодаря значительно более электроотрицательному стандартному потенциалу ($\varphi_p = -0,76$ в), его выделение на катоде возможно лишь при очень высоком содержании в растворе или при большой катодной поляризации. При содержании в отработанном электролите 30—35 г/л Cd концентрация Zn^{2+} в растворе допускается до 60 г/л, при плотности тока 35—50 а/м². При меньшем содержании цинка электролит можно обеднять кадмием в более высокой степени (до 10 г/л), плотность тока может быть большей.

Катодное осаждение кадмия происходит со значительным образованием дендритов, поэтому в электролит приходится добавлять поверхностно-активные вещества (столярный клей). По этой же причине в электроэкстракции кадмия применяют в ряде случаев ванны с вращающимся катодом.

Если отработанный электролит кадмиевого электролиза содержит относительно небольшое количество цинка, его направляют в основном на выщелачивание кадмиевой губки. Электролит, обогащенный цинком, либо идет на выщелачивание исходного сырья (кеков), либо поступает на регенерацию. Обусловленный

этим дефицит кислого раствора в схеме выщелачивания губки компенсируется введением серной кислоты.

Электролиз кадмия осуществляют в ваннах обычного типа и в ваннах с вращающимся катодом.

Первые ничем принципиально не отличаются от цинковоэлектролитных ванн. В отличие от электролиза цинка, где электролит

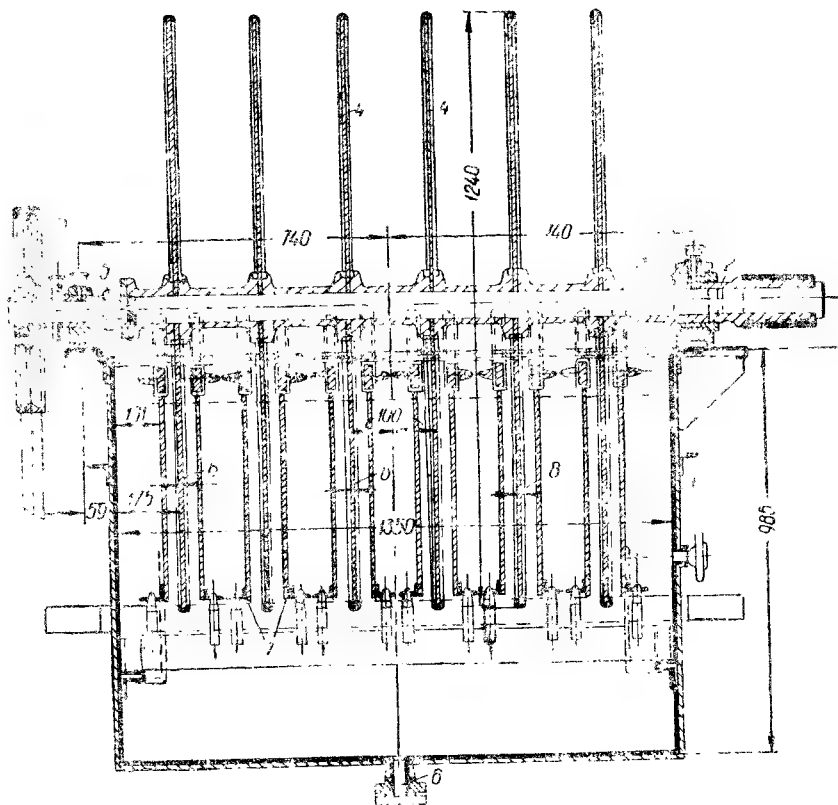


Рис. 36. Ванна с вращающимся катодом для электролиза кадмия:

1 — корпус; 2 — вал с катодом; 3 — втулка; 4 — катоды; 5 — зажимная гайка; 6 — резиновая втулка.

приходится охлаждать, здесь электролит требует подогрева. Для подогрева в ванну помещают свинцовый змеевик.

Ванна с вращающимся катодом (рис. 36) представляет собой металлический чан, футерованный твердой резиной. Над ванной укреплен вал с закрепленными на нем дисками-катодами. Диски изготовляют из алюминия. По окружности они окаймлены резиновым кольцом. Катоды зажимаются на валу с помощью расположенных между ними гуммированных втулок и гайки, находясь

щейся на одном из концов вала. Аноды представляют собой сегменты, расположенные по обе стороны от погруженной в электролит части катодного диска. Их отливают из сплава свинца с серебром и перфорируют. Анодов в ванне вдвое больше, чем катодов.

Скорость вращения вала составляет около 17 об/мин (линейная скорость окружности диска при этом равна 1,25 м/сек). Большая скорость приводит к разбрызгиванию электролита. Выход по току при электроэкстракции кадмия составляет от 80 до 95%. Плотность тока колеблется в пределах 30—100 а/м²; в ваннах с вращающимся катодом она доходит до 250 а/м². Напряжение на обычных ваннах 2,5—2,6 в, на ваннах с вращающимся катодом доходит до 4 в. Температура электролиза примерно 40°. Расход коллоидных добавок (столярного клея) составляет примерно 3,5 кг на 1 т кадмия. Удельный расход электроэнергии колеблется обычно в пределах 1300—2000 квт·ч/т. Отлитый в чушки электролитный кадмий содержит примерно 99,95% Cd.

Глава V

ЭЛЕКТРОЛИЗ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

НИКЕЛЬ

§ 1. Общие сведения

Никель широко используют в производстве нержавеющей сталей, жароупорных сплавов, высоковязких сталей, в качестве материала для защитно-декоративных гальванических покрытий, а также для электродов радиоламп и в щелочных аккумуляторах.

В природе никель встречается в сульфидных медно-никелевых рудах или в виде никелевых и железо-никелевых окисленных руд. Сульфидные руды, содержащие, кроме никеля и меди, еще кобальт, железо и платиновые металлы, сперва подвергают флотационному обогащению (если руды бедные). Затем шихту, содержащую концентрат, подвергают плавке в электрических или шахтных печах и получают медно-никелевый штейн (в который переходят платиновые металлы, а также значительная часть кобальта) и отвальный шлак. Штейн заливают в конвертор и продувают воздухом. Железо, при этом окисляясь, переходит в шлак, в конверторе же остается расплав, содержащий сульфиды никеля и меди с небольшой примесью железа. Этот расплав (так называемый фэйништейн) после отливки и медленного охлаждения поступает на дробление и флотационное отделение сульфида никеля от сульфида меди. Медный концентрат от флотации фэйништейна поступает на извлечение меди (см. главу II), а никелевый—подвергается окислительному обжигу в многоходовых, барабанных или

печах «кипящего слоя». Получающийся огарок затем плавят с восстановителем в электропечах. Полученный «черновой» никель разливают на аноды, содержащие обычно 84—95% Ni, 1,5—10% Cu, 0,6—2,5% Fe, 0,6—2% Co, 0,5—3% S, немного кремния, углерода и окислов (железа, никеля и кобальта и др.).

Заключительной операцией переработки сульфидных руд большей частью является электролитическое рафинирование, дающее возможность получать никель высокой чистоты и выделять медь, кобальт и платиноиды в самостоятельные полупродукты, подвергающиеся дальнейшему переделу.

Окисленные никелевые руды либо плавят с восстановителем (коксом) в шахтных или электрических печах на ферроникель (сплав железа с никелем), либо, добавляя наряду с восстановителем сульфидизатор (гипс, пирит), ведут плавку на никелевый штейн. Последний обычно перерабатывают пирометаллургическим путем.

§ 2. Катодный процесс

Стандартный потенциал никеля около $-0,23$ в. Ток обмена никеля очень мал и, следовательно, разряд ионов сопровождается большой поляризацией. Разряд же ионов водорода на никеле характеризуется небольшим перенапряжением.

Схема поляризационных кривых водорода и никеля представлена на рис. 37.

Как видно из рис. 37, при $pH=0$ и небольших плотностях тока на катоде будет выделяться только водород. Снижением концентрации ионов водорода до $pH \sim 3-5$ мы увеличиваем перенапряжение при выделении водорода и сдвигаем его равновесный потенциал настолько, что появляется возможность выделения никеля.

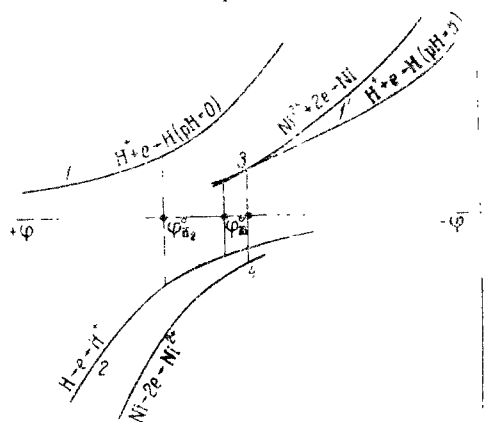


Рис. 37. Поляризационные кривые процесса электролитического рафинирования никеля.

При малых плотностях тока все еще выделяется только водород, но с повышением плотности тока начинается совместный разряд ионов водорода и никеля, причем доля никеля в совместном разряде будет возрастать с увеличением плотности тока (катодной поляризации).

Ввиду того, что с увеличением температуры поляризация при выделении ионов Ni^{2+} снижается больше, чем при выделении ионов H^+ , температурный фактор оказывает очень существенное

влияние на соотношение скорости процессов выделения никеля и водорода. С повышением температуры выход по току никеля возрастает и, наоборот, с понижением падает, что видно из рис. 38.

Применяемая на практике добавка к сульфатному электролиту хлорида натрия приводит к повышению выхода по току никеля, что видно из рис. 39. Для увеличения выхода по току никеля следует также повышать концентрацию ионов никеля в электролите, что сдвигает равновесный потенциал никелевого электрода в электроположительную сторону и снижает поляризацию.

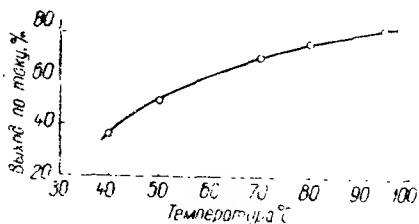


Рис. 38. Зависимость выхода по току от температуры (электролит содержит 60 г/л Ni; 8 г/л H_2SO_4 ; $D_K=500$ а/м²).

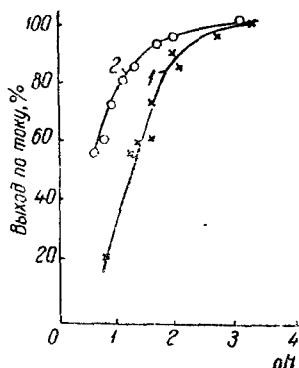


Рис. 39. Зависимость выхода по току от величины pH (электролит содержит (в г-молях/л): $NiSO_4-0,86$; $H_2BO_3-0,32$; $D_K=170$ а/м²; $t=55^\circ$).

1—при добавлении 5 г/л NaCl.
2—при добавлении 50 г/л NaCl.

Несмотря на возможность очень сильного подавления скорости разряда ионов водорода, все же даже в оптимальных условиях имеет место выделение совместно с никелем некоторого количества водорода.

Разряд ионов водорода приводит к понижению кислотности в катодном пространстве, которое зависит от плотности тока, температуры, скорости протекания электролита через катодную ячейку и концентрации ионов никеля в электролите. Пределом понижения кислотности является то значение pH, которое отвечает началу образования твердой фазы—гидроокиси или основной соли никеля.

Относительно высокий электроотрицательный потенциал никеля приводит к тому, что на катоде одновременно с основным металлом разряжается большинство катионов примесей, содержащихся в электролите. Концентрация примесей в электролите невелика, так что многие из них разряжаются на предельном токе в количестве, прямо пропорциональном их концентрации в растворе (стр. 17). При плотности тока 150—200 а/м² каждому миллиграмму примеси в катодном пространстве электролита соответствует

примерно 0,003—0,004% примеси в катодном осадке (рис. 40). Из этих данных можно рассчитать предельно допустимое содержание примесей (разряжающихся на предельном токе) в электролите при получении катодного никеля той или иной степени чистоты.

Содержание всех примесей в осадке (разряжающихся на предельном токе) с повышением катодной плотности тока снижается обратно пропорционально плотности тока (рис. 41)

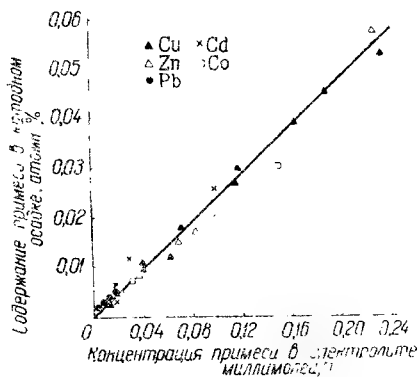


Рис. 40. Зависимость содержания примесей в катодном осадке от концентрации их в электролите (при разряде примесей на предельном токе).

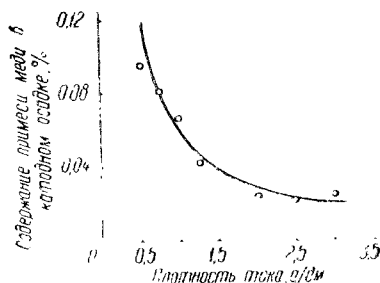


Рис. 41. Влияние плотности тока на загрязнение катодного осадка примесью, разряжающейся на предельном токе.

§ 3. Анодный процесс

Растворение металлических анодов. Ввиду малого тока обмена ионизация никеля, так же как и разряд, сопровождается значительной поляризацией. Кроме того, никель легко пассивируется, его ионизация при этом прекращается, и на аноде начинает выделяться кислород. Для предотвращения пассивирования при плотностях тока 100—200 а.м² в электролите обязательно должны быть ионы хлора в количествах не менее 1—2 г/л. Но и при активном состоянии никелевого анода, когда плотность тока достигает 150—250 а.м², анодный потенциал примерно на 0,3—0,5 в электроположительнее равновесного потенциала никеля.

Основным анодным процессом является процесс ионизации никеля:

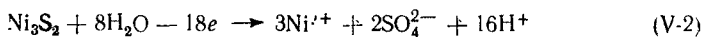


Так как этот процесс идет при относительно отрицательных потенциалах, то разряда ионов хлора или восстановления молекул воды с выделением газообразных хлора и кислорода опасаться не приходится. Но большая анодная поляризация приводит к

тому, что примеси не только более электроотрицательных, чем никель, металлов, но и некоторых более электроположительных металлов, таких, как медь, переходят с анода в раствор. Таким образом, все основные примеси, содержащиеся в никелевых анодах,—медь, железо, кобальт—оказываются в растворе.

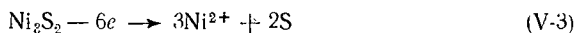
Анодный процесс сопровождается образованием шлама. Содержание шлама достигает 2—5% от веса растворившихся анодов. Шлам в основном состоит из содержащихся в анодах сульфидов, окислов, шлаковых и других включений, а также содержит металлы платиновой группы, которые, являясь значительно более электроположительными, чем никель, не растворяются на аноде. В шлам переходит до 1% от содержания в анодах никеля, кобальта и железа и 7—20% меди. Примерный состав шлама (в %): никеля 34, меди 15, железа 1,2, кобальта 0,4, серы 33.

Количество шлама, образующегося на аноде, увеличивается с ростом содержания серы в анодах. Если содержание серы не превышает 1%, то окисления серы не происходит и вся сера переходит в шлам; при содержании же серы в анодах, достигающем нескольких процентов, сульфид никеля начинает анодно окисляться.



Этот процесс является очень вредным, так как приводит к резкому увеличению кислотности электролита и требует на ионизацию 1 г-иона никеля 6F электричества вместо двух при ионизации металла.

Растворение сульфидных анодов. В последнее время нашел применение процесс электролитического рафинирования никеля с анодами из плавленного сульфида никеля. Если подвергать электролизу сульфидный никелевый анод, содержащий около 23% серы, то в основном происходит образование ионов никеля и элементарной серы:



Элементарная сера довольно прочно удерживается на аноде в виде пористой корки, хорошо проводящей ток.

Реакция (V-3) протекает при более положительных потенциалах, чем растворение никеля. Анодной плотности тока 200 а/м² отвечает потенциал около +1,3—1,5 в и, следовательно, напряжение на ванне в этом случае будет примерно на 1 в больше, чем при электролизе металлических анодов. Однако, несмотря на повышенный расход электроэнергии, в некоторых случаях этот вариант рафинирования может оказаться выгодным, так как дает возможность получать в качестве побочного продукта серу и содержащийся в анодах селен и теллур, а также более полно концентрировать в шламе металлы платиновой группы. Кроме того, ликвидируется операция обжига фаянштейна. Способ этот связан,

однако, с рядом трудностей, основная из которых обусловлена хрупкостью сульфида никеля. Для получения прочных, не трескающихся анодов необходимо вести охлаждение отлитых анодов в специальных печах с соблюдением определенного температурного режима. Большое количество шлама (около 25%) затрудняет разгрузку ванн. Чтобы шлам при выгрузке не сползал с анода, последние помещают в матерчатые мешки.

§ 4. Разделение катодного и анодного пространства

Как выше указывалось, для получения никеля высокой чистоты катодное осаждение следует вести из электролита, содержащего ничтожные концентрации примесей. Между тем большинство примесей анода при электролизе переходит в раствор. Чтобы не допустить попадания примесей к катоду, анодное и катодное пространства разделяют диафрагмами (брезентовая или полихлорвиниловая ткань).

Для предотвращения переноса катионов электрическим током и диффузией через поры диафрагмы из анодного пространства в катодное осуществляют непрерывное протекание электролита от катода к аноду. Скорость движения электролита в порах диафрагмы должна превышать скорость движения катионов примесей. Скорость протекания электролита регулируется изменением разности в уровнях раствора внутри диафрагмы и в анодном пространстве. Обычно уровень в катодных ячейках поддерживается на 5—10 см выше, чем в анодном пространстве. Излишне большая скорость протекания является вредной, так как приводит к увеличенному загрязнению катодного осадка примесями, приносимыми с очищенным электролитом (небольшое количество примесей в нем всегда имеется). Оптимальная скорость протекания электролита для условий промышленного электролиза считается 60—100 мл/а-час.

§ 5. Электролит и условия электролиза

Для электролитического рафинирования никеля применяется сульфатный электролит с добавкой ионов хлора. Ионы хлора ликвидируют пассивность анодов и увеличивают электропроводность раствора. Кроме сульфата никеля и хлорида натрия, электролит содержит еще сульфат натрия, который добавляют для повышения электропроводности раствора, и борную кислоту. Последняя способствует получению мягких, гладких катодных осадков с матовой поверхностью серебристо-белого цвета. Механизм действия борной кислоты еще недостаточно выяснен. Распространенное раньше представление о борной кислоте, как буферной до-

бавке, препятствующей образованию коллоидных частиц гидратов или основных солей никеля, не соответствует действительности. Наоборот, при добавке к сульфату никеля борной кислоты величина рН образования гидратов примерно на единицу ниже, чем в чистом никелевом растворе. Надо полагать, что в присутствии борной кислоты при повышении значений рН образуются коллоидные частицы дибората никеля, ядра которых заряжены одноименно с поверхностью катода. (Так как потенциал нулевого заряда поверхности никеля $-0,36$ в, а потенциал катода около $-0,5 - 0,6$ в, то поверхность металла при электролизе заряжена отрицательно.) Следовательно, они отталкиваются от катода и в незначительной мере адсорбируются поверхностью растущего катодного осадка, а, следовательно, мало искажают нормальный рост кристаллов. В отсутствие же борной кислоты, при достаточном повышении величины рН, образуются коллоидные частицы основной соли никеля, имеющие положительный заряд и интенсивно адсорбирующиеся катодным осадком. Эти коллоидные частицы нарушают рост кристаллов, приводят к измельчению структуры и к повышенным внутренним напряжениям в никеле. Высокие внутренние напряжения в металле приводят к микротрещинам, а часто и к разрывам катодного металла.

Состав электролита, применявшийся ранее и обеспечивавший возможность работы при плотности тока около 130 а/м^2 , следующий: 40 г/л никеля (в виде сульфата никеля), 40 г/л Na_2SO_4 , 5 г/л NaCl и 20 г/л H_3BO_3 ; $\text{pH} \sim 3,5$.

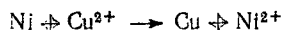
За последнее время состав электролита изменился в сторону увеличения концентрации никеля до 60 г/л и хлорида натрия до 50 г/л . Изменение в составе электролита привело к росту удельной электропроводности с $0,08$ до $0,15 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 50° и $0,19 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 70° .

В некоторых случаях для уменьшения расхода борной кислоты применяют электролит с низким содержанием ее ($3-4 \text{ г/л}$) и несколько пониженным значением рН ($2,5-3,0$).

Электролиз ведут обычно при температуре около 60° . Катодная плотность тока колеблется в пределах $170-250 \text{ а/м}^2$.

§ 6. Очистка электролита

Очистку электролита ведут от ионов меди, железа и кобальта. Единственным промышленным способом удаления ионов меди является цементация никелевым порошком. При вытеснении ионов меди никелевым порошком



никель является анодом, а медь—катодом. Процесс характеризуется большой анодной поляризацией и малой катодной. т. е.

протекает с «анодным контролем». Поэтому стремятся иметь никелевый порошок без пассивирующих пленок.

Способность никелевого порошка цементировать медь характеризуется величиной «активности» порошка, которая показывает, какая часть никеля в никелевом порошке вытесняет медь из раствора.

В первый момент соприкосновения никеля с раствором, содержащим медь, происходит выделение меди на наиболее отрицательных участках никелевой поверхности, а никель с наименее отрицательных анодных участков в эквивалентных количествах переходит в раствор. Дальнейшее выделение меди в основном происходит уже на поверхности, покрытой медью. Для того чтобы процесс цементации протекал с достаточно полным использованием никелевого порошка и позволял удалять медь из раствора до остаточной концентрации, равной 3—4 мг/л, необходимо никелевый порошок приготовить определенным образом. Порошок обычно готовят из сульфидного никелевого концентрата от флотации файнштейна. Для получения активного порошка окислительный обжиг никелевого концентрата следует вести при возможно низких температурах (порядка 800—900°). Восстановление закиси никеля коксиком, генераторным газом или водородом также нужно вести при невысоких температурах, обеспечивающих полное восстановление закиси и рыхлую структуру зерен порошка. При высоких температурах происходит спекание и появляется пассивирующая пленка на поверхности зерен порошка. Промышленные порошки имеют обычно активность 70—75%.

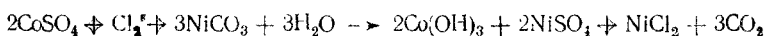
Процесс цементации проводили раньше в перколяторах.

В этих аппаратах электролит просачивался через слой порошка, что было связано с большой затратой ручного труда на выгрузку и загрузку перколяторов. Более совершенным является механическое или циркуляционное перемешивание электролита и поддержание этим путем порошка во взвешенном состоянии. При наличии крупного никелевого порошка целесообразно цементацию вести в потоке электролита, которым никелевый порошок поддерживается во взвешенном состоянии. В этом способе электролит подают в аппарат снизу, а порошок сверху. Конусообразный аппарат и расширенная верхняя часть его (рис. 42) обеспечивают уменьшение скорости движения электролита по мере приближения к верхнему сливу и оседание порошка. Только самые тонкие фракции порошка и цементной меди уносятся из аппарата и отфильтровываются на фильтрпрессах. Основная же часть порошка остается в суженной нижней части во взвешенном состоянии.

Очистку электролита от железа производят гидролитическим способом в аппаратах-пачуках. Так как стандартный окислительно-восстановительный потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равен +0,77 в. го ионы Fe^{2+} окисляются кислородом воздуха. Кислотности

электролита нейтрализуют обычно добавкой карбоната никеля. Ионы Fe^{3+} связываются в труднорастворимую гидроокись железа при значительно более низких значениях pH, чем ионы никеля. Гидроокись железа отфильтровывают на фильтрпрессах.

Очистку от кобальта производят также гидролитическим способом. Однако стандартный окислительно-восстановительный потенциал $\varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}$ равен $+1,3$ в (т. е. выше кислородного), поэтому для окисления ионов Co^{2+} до Co^{3+} необходим более сильный окислитель, чем кислород воздуха. Окисление ионов Co^{2+} до Co^{3+} можно проводить газообразным хлором и образующуюся при этом кислоту нейтрализовать карбонатом никеля. Труднорастворимая гидроокись $\text{Co}(\text{OH})_3$ образуется при $\text{pH} \approx 3,6$ и легко отделяется от раствора фильтрованием. Суммарная реакция окисления может быть представлена следующим уравнением:



Окисление ионов Co^{2+} можно проводить также электрохимически в обычных электролизных ваннах, в которых анодами служат графитовые блоки, а катодами—никелевые листы. Электролит, из которого должен быть удален кобальт, непрерывно подают в ванну с одного ее конца и выводят с другого. Параллельно подают пульпу карбоната никеля для нейтрализации кислоты, образующейся на аноде. Окисление ионов Co^{2+} осуществляется хлором, выделяющимся совместно с кислородом на графитовом аноде. Оптимальные условия ведения процесса следующие: температура $50-70^\circ$, pH около 4,5, D_s 200–500 а/м^2 . При нагрузке на ванну 8000 а и объеме раствора в ней 6 м^3 скорость протекания электролита составляет 20 $\text{м}^3/\text{час}$. Среднее напряжение на ванне 4,4 в, а расход электроэнергии на 1 т $\text{Co}(\text{OH})_3$ 35 000 $\text{квт}\cdot\text{ч}$. В открытых ваннах во избежание выделения хлора в атмосферу цеха приходится поддерживать pH около 5,5; при таком значении pH весь выделяющийся хлор поглощается раствором. При этом, однако, в гидроокись кобальта переходит значительное количество никеля, превышающее содержание кобальта примерно в 10 раз. На катодах ванн кобальтоочистки выделяется никель невысокого качества. Остаточная концентрация кобальта в электролите не превышает 10–50 мг/л .

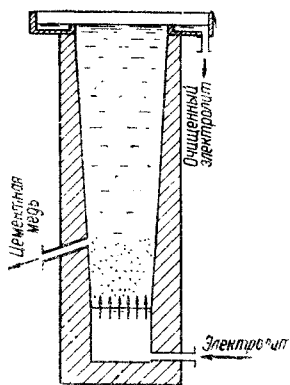


Рис. 42. Аппарат для цементации в «кипящем слое».

§ 7. Технологическая схема электролиза никеля

Электролиз никеля состоит в основном из двух процессов: собственно электролиза и очистки раствора. Поэтому цех разделен на два отделения: отделение электролиза и отделение очистки.

В отделении электролиза устанавливают железобетонные ванны, футерованные рубероидом и кислотоупорным кирпичом (рис. 43). Обычно ванны имеют следующие размеры: длину 6300 мм, ширину 1000 мм и глубину 1300 мм. В каждую ванну помещают 30—34 катода (анодов на один больше). Расстояние между центрами одноименных электродов составляет 170—200 мм. Каждый катод помещен в диафрагму из ткани, натянутой на деревянный каркас. Ванны соединяются в серии последовательно по 60—80 ванн. Сила тока на ванне около 10 000 а, а напряжение в течение основного периода электролиза примерно 2 в. К концу срока срабатывания анодов напряжение повышается до 3,5—4,0 в. Выход по току составляет 94—97%.

Для электролиза используют аноды размером 850×750 мм, а катоды—900×800 мм. Электролитическое осаждение никеля проводится на специально приготовленных никелевых основах. Последние получают электролизом в отдельных ваннах на листах (матрицах) из нержавеющей стали. После 12—24-часового электролиза матрицы вынимают из ванн, сдирают с них никелевые листы и к листам приваривают ушки. Для облегчения снятия осадка с матриц кромки последних защищают рейками.

Питание электролитом каждой из ячеек ванны осуществляется отдельно при помощи резиновых трубок, на концы которых надеются насадки с калиброванными отверстиями, регулирующими скорость поступления электролита.

Вытекает электролит с одного конца ванны по специальной трубе, вставленной в ванну почти до дна.

Вытекающий из ванны электролит поступает на очистку, шлам направляется на переработку и извлечение из него металлов платиновой группы, а нерастворившиеся остатки анодов после промывки направляются на переплавку.

В процессе электролиза и очистки электролита часть никеля теряется с раствором, а также выводится с промежуточными продуктами. Поддержание постоянной концентрации никеля в электролите осуществляют добавкой сульфата никеля. Приготовление раствора сульфата никеля производят в ваннах, в которых анодами служат обычные новые или неполностью сработанные в электролизных ваннах аноды, катодами—листы из нержавеющей стали или никеля, а электролитом—серная кислота. Такие ванны работают периодически. В кислом растворе на катоде никель не выделяется (выделяется водород), поэтому в процессе электролиза происходит накопление никеля в электролите и уменьшение его кислотности. Когда концентрация никеля достигнет порядка 120 г/л,

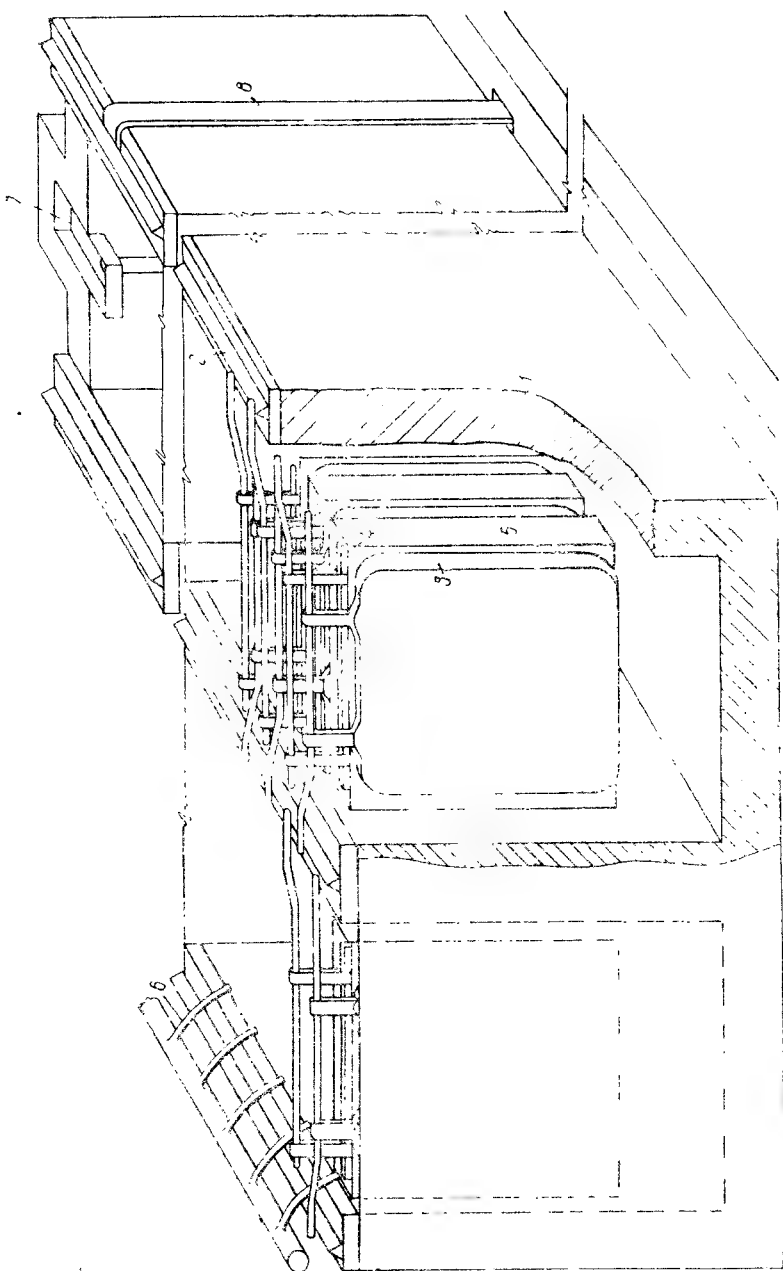


Рис. 43. Ванна для электролиза никеля:

1—корпус; 2—сборочная шина; 3—анод; 4—катод; 5—диафрагма; 6—резиновые трубки для ввода электролита; 7—сливной карман; 8—теплоизоляция; 9—подставка.

а содержание серной кислоты снизится до ~ 5 г/л, ванну останавливают и раствор направляют в общую систему для восполнения потерь.

Процесс электролиза никеля очень чувствителен к наличию в электролите органических примесей. Некоторые поверхностно-активные вещества, выщелачиваемые из деревянных частей аппаратуры и тканей (фильтровальной и диафрагменной), приводят к короблению и разрыву катодных осадков. Поэтому необходимо сле-

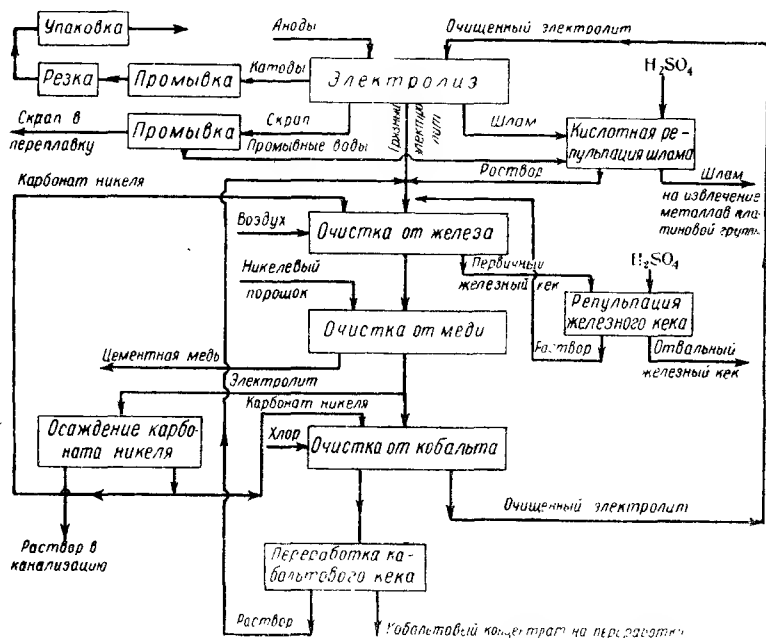


Рис. 44. Принципиальная технологическая схема процесса электролитического рафинирования никеля.

дить за тем, чтобы в ванны не вводилось одновременно большое количество новых диафрагменных ячеек и т. д. Удаление органических примесей можно производить пропусканием электролита через слой активированного угля.

Принципиальная технологическая схема электролитического рафинирования никеля представлена на рис. 44.

КОБАЛЬТ

§ 1. Общие сведения

Кобальт широко используют для производства сверхтвердых, быстрорежущих и магнитных сплавов.

В природе кобальт встречается преимущественно в полиметаллических рудах (меднокобальтовых, мышьяковокобальтовых, ни-

келевых, медноникелевых). В ряде случаев сырьем для гидрометаллургического цикла извлечения кобальта служат побочные продукты производства других цветных металлов.

В зависимости от сырья и содержания в нем кобальта и других компонентов переработку его можно осуществлять различными пирометаллургическими способами. Цель любого способа—получить промежуточный кобальтсодержащий продукт, который затем следует подвергнуть гидрометаллургической обработке. Чтобы извлечь кобальт из этого продукта, его вначале подвергают растворению в серной или соляной кислоте, или в воде (если кобальт содержится в виде сульфата или хлорида). Реже применяется электролитическое (анодное) растворение.

Из очищенного раствора кобальт извлекается обычно либо химически в виде гидроокиси, либо электролитически в виде металла. В редких случаях электролитический способ применяется и для получения гидроокиси кобальта.

Таким образом, электролиз в металлургии кобальта находит применение в трех случаях: для анодного растворения промежуточного продукта пирометаллургической переработки, для получения электролитического кобальта и для электролитического получения гидроокиси кобальта. Наибольшее значение имеет получение электролитического кобальта.

§ 2. Анодное растворение кобальтового промежуточного продукта

Электролитическое растворение применяется для перевода в раствор кобальта из меднокобальтожелезного сплава, получаемого восстановительной плавкой окисленных меднокобальтовых руд, обожженных меднокобальтовых концентратов и богатых кобальтом конвертерных шлаков. Основными компонентами таких сплавов, кроме кобальта, являются железо, никель, медь и часто сера (табл. 19). Анодное растворение производится в подогретом

ТАБЛИЦА 19

Составы меднокобальтожелезных сплавов

№ сплава	Содержание, %				
	Co	Fe	Ni	Cu	S
1	40	40	—	15	3—4
2	30—35	40	—	15—25	—
3	50—55	33—35	—	10—13	—
4	3,5—7	20—50	20—35	15—25	2—5

растворе серной кислоты. При этом на катоде основным процессом является выделение водорода. Кобальт, никель и железо, из-за большой катодной поляризации в кислом растворе

полностью остаются в электролите. Медь, растворившаяся на аноде, почти нацело осаждается на катоде, поэтому растворы, полученные анодным растворением, практически не содержат меди, что облегчает последующую их переработку.

По мере электролиза раствор становится все менее кислым. Процесс прекращают, когда достигается почти полная нейтрализация электролита.

Процесс электролитического растворения осложняется, когда сылав содержит большое количество серы. В этом случае в кислом растворе происходит выделение ядовитого сероводорода. Чтобы избежать этого, электролиз ведут в растворе хлорида натрия.

При этом сера из анода переходит в шлам, а все растворяющиеся анодно металлы сразу же связываются в труднорастворимые гидроокиси («зеленые гидраты»). Выделяющаяся в результате гидролиза кислота нейтрализуется щелочью, которая образуется на катоде при выделении водорода.

«Зеленые гидраты» отфильтровывают и затем растворяют в серной кислоте. В этом процессе очистки от меди не происходит.

Сульфатный раствор, полученный при растворении промежуточного продукта, поступает на извлечение кобальта.

§ 3. Электролитическое получение металлического кобальта

Электролитическое получение металлического кобальта применяется как для непосредственного выделения кобальта из раствора (электроэкстракция), так и для электролитического рафинирования загрязненного кобальта, полученного огневыми способами. В первом случае электролиз ведут в ваннах с нерастворимыми анодами без диафрагм и электролитом служит тщательно очищенный от примесей раствор, полученный растворением продуктов, содержащих кобальт. Во втором случае электролиз ведут в ваннах с диафрагмами, а электролит очищают перед поступлением в катодное пространство. Аноды в этом случае отливают из загрязненного металла. Этот второй процесс аналогичен электролитическому рафинированию никеля.

Как уже отмечалось, катодное выделение кобальта сопровождается значительной поляризацией, причем последняя проявляется сильнее в сернокислых растворах, чем в солянокислых. Большая величина поляризации делает возможным совместное выделение на катоде кобальта и водорода и таких электроотрицательных примесей, как железо. Для снижения скорости выделения водорода электролиз следует вести из возможно менее кислых растворов.

Для получения чистого катодного кобальта электролит должен быть очищен не только от таких электроположительных примесей, как медь и свинец, но и от никеля и железа. Никель, обладающий почти равным с кобальтом равновесным потенциалом, из-за своей большей поляризации осаждается на катоде медленнее кобальта

Поэтому отношение $\text{Co} : \text{Ni}$ в катодном осадке выше, чем в электролите, причем эта разница возрастает с повышением концентрации кобальта в растворе (рис. 45). Для получения высокочистого кобальта требуется весьма полная очистка раствора от никеля. Железо, имеющее значительно более электроотрицательный стандартный потенциал, чем кобальт, и обладающее также значительной катодной поляризацией в меньшей степени загрязняет осадок, чем никель (особенно при высоких температурах), тем не менее и от него требуется тщательная очистка. Наиболее сложна очистка от никеля. В практике применяются различные способы: осаждение никеля диметилглиоксимом, гипохлоритный метод и др. Первый способ основан на образовании нерастворимого соединения—диметилглиоксимата никеля:

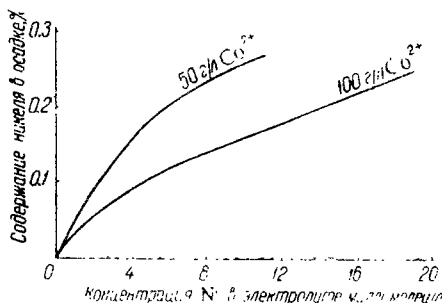
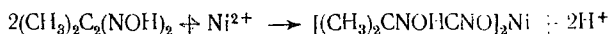
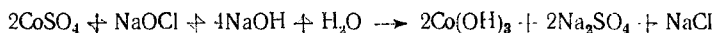


Рис. 45. Зависимость содержания никеля в катодном осадке кобальта от концентрации никеля в электролите (по данным С. М. Чернوبرова и Н. П. Колониной).



Этот способ требует тщательного соблюдения режима осаждения и связан с большим расходом дорогого диметилглиоксима.

Гипохлоритный способ основан на различной окисляемости кобальта и никеля. Если в раствор, содержащий кобальт и никель, вводить гипохлорит натрия NaOCl , то первым окисляется кобальт. В присутствии щелочи образовавшийся Co^{3+} выпадает в осадок в виде гидроокиси, а никель, в основном, остается в растворе. Осаждение кобальта протекает по реакции:

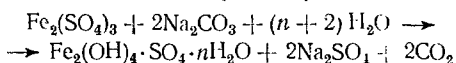


Проведя несколько раз процесс осаждения и растворения гидроокиси кобальта, можно добиться весьма совершенного разделения кобальта и никеля.

Ввиду нестойкости гипохлорита натрия (во избежание разложения следует готовить его непосредственно перед употреблением) в последнее время для очистки от никеля стали применять в качестве окислителя газообразный хлор. Вместо едкого натра при этом оказывается возможным применение более дешевой кальцинированной соды Na_2CO_3 .

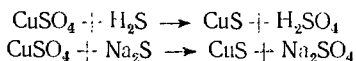
Очистку от железа обычно производят также путем окисления его и осаждения из раствора, однако, обычно в качестве окислителя используется воздух, а нейтрализацию раствора производят

содой, молотым известняком или карбонатом кобальта. Основная масса железа выпадает из раствора в виде основных солей:



При осаждении требуется строгое регулирование pH раствора (около 3,9 для солянокислого и 4,4 для сернокислого растворов), чтобы не допустить осаждения основного карбоната кобальта. При осаждении железа с помощью карбонатов в осадок выпадает также значительная часть меди и свинца.

Полную очистку электролита от меди и свинца осуществляют обычно осаждением их в виде сульфидов. Осаждение производят с помощью сероводорода или сульфида натрия в слабокислом растворе (pH=1—4):



При достаточной продолжительности осаждения свинец и медь практически полностью удаляются из раствора. Раствор для удаления сероводорода после осаждения окисляют гипохлоритом натрия или хлором.

В ряде случаев сульфидной очистки не производят, ограничиваясь удалением свинца и меди в ходе карбонатной очистки от железа.

Конструкция ванны для получения электролитного кобальта электроэкстракцией очень проста. Ванна представляет собой прямоугольный сосуд, футерованный кислотоупорным материалом (спецасфальт, винипласт). Аноды изготовляют из кремнистокобальтового сплава (в случае сернокислого электролита) или из графита (в случае солянокислого). Свинцовые аноды не применяются, так как загрязняют катодный осадок свинцом. Катоды изготовляют из нержавеющей стали или титана.

При электроэкстракции используют электролит следующего состава (в г/л):

Co	20—25
Cu	<0,001
Fe	0,02

Электролиз ведут при 60, pH=2 и напряжении на ванне 3 в; катодная плотность тока составляет 160 а/м²; анодная — 220 а/м²; катодный выход по току 82%; удельный расход электроэнергии 3300 квт·ч/т. Содержание кобальта в катодном металле составляет 99,89%.

Конструкция ванны для электролитического рафинирования кобальта аналогична конструкции ванны, используемой при рафинировании никеля.

Примерный состав анодов (в %):

Co	99,3	Fe	0,33
Ni	0,25	Cu	0,01

Рафинирование кобальта производят при 60—70°; скорость циркуляции электролита при этом составляет 0,01—0,03 л/а-час, плотность тока 250—280 а/м² и катодный выход по току 95%. Катодный осадок кобальта содержит (в %):

Co	99,99	Fe	0,0005
Ni	0,001	Cu	0,0003

§ 4. Электролитическое получение гидроокиси кобальта

Один из основных продуктов кобальтового производства—гидроокись кобальта—получают обычно осаждением кобальта гипохлоритным методом из раствора, очищенного от железа (никель после осаждения кобальта остается в растворе). В некоторых случаях осаждение гидроокиси кобальта ведут электролитически анодным окислением кобальта. В принципе этот метод существенно не отличается от гипохлоритного.

В очищенный от меди и железа раствор, содержащий кобальт, добавляют хлорид натрия и ведут электролиз в ванне с графитовым анодом и медным катодом. Процесс проводят при повышенной плотности тока; электролит нейтрализуют раствором соды. На аноде происходит выделение хлора, который окисляет кобальт; последний осаждается в виде гидроокиси и извлекается из ванны. Способ этот не получил широкого распространения.

ЖЕЛЕЗО

Железо, получаемое пирометаллургическим путем, всегда содержит более или менее значительное количество углерода. Чистое железо (99,95% и выше) удастся получить только электролитическим способом. Металл, столь необычной для железа степени чистоты, обладает рядом весьма ценных качеств, такими, как высокая пластичность, высокая магнитная проницаемость и пр. Эти свойства делают его весьма ценным для таких отраслей промышленности, как электротехника и телефония, порошковая металлургия и т. д.

Стандартный потенциал $\varphi_{\text{Fe/Fe}^{2+}} = 0,44$ в, т. е. он близок к равновесному потенциалу водородного электрода в нейтральном растворе. Ток обмена железа невелик и железо выделяется со значительной химической поляризацией. Перенапряжение же выделения водорода на железе не очень велико. Поэтому на катоде железо всегда выделяется совместно с водородом. Чтобы уменьшить величину поляризации железа (увеличить ток обмена) и одновременно сделать возможно более положительным равновесный потенциал железа, следует повысить его концентрацию в растворе.

Повышение температуры снижает как поляризацию железа, так и водородное перенапряжение; однако первая снижается

быстрее. Поэтому возрастание температуры положительно влияет на выход по току (рис. 46).

Резкое понижение выхода по току с увеличением концентрации кислоты в растворе заставляет поддерживать последнюю возможно более низкой. Однако чрезмерно снижать концентрацию кислоты недопустимо, так как в нейтральных или близких к нейтральным растворах происходит выпадение гидроокиси и основных солей железа. Чтобы избежать этого, pH электролита под-

держивают в пределах 2–3. При этом частичное выделение водорода на катоде неизбежно.

Помимо выделения водорода, на катодный выход по току заметное влияние оказывает реакция восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} :

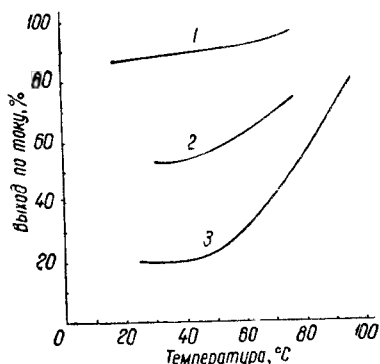
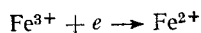


Рис. 46. Зависимость выхода по току железа в 1 н. растворе FeCl_2 от температуры при различной концентрации HCl:

1—0,01 н. раствор HCl; 2—0,05 н. раствор HCl; 3—0,1 н. раствор HCl.

При высоких температурах (80–100°), ввиду резкого снижения поляризации выделения железа по сравнению с перенапряжением водорода, повышение плотности тока приводит к возрастанию выхода по току, поэтому ее стремятся держать весьма высокой (300–1000 a/m^2).

В качестве основного компонента электролита может служить либо железный купорос FeSO_4 , либо хлористое железо FeCl_2 . Катодное железо, полученное из сернокислых электролитов, обычно обладает повышенной хрупкостью, в то время как железо, осажденное из хлористой соли, имеет высокую прочность. Кроме того, FeCl_2 лучше растворим в воде, чем FeSO_4 . Поэтому обычно применяют хлористый электролит. Помимо FeCl_2 или FeSO_4 , электролит содержит солевые добавки для повышения его электропроводности и немного кислоты или кислой соли для поддержания постоянной величины pH.

Для получения высокочистого катодного железа электролит не должен содержать металлов, более электроположительных, чем железо (медь, никель и др.). Кроме того, большая поляризация последнего создает возможность для соосаждения и некоторых электроотрицательных примесей. Большая анодная поляризация при электролизе с растворимыми анодами создает условия для растворения таких электроположительных металлов, как медь и никель, поэтому их не должно содержаться в анодах. В этом отношении электролиз железа подобен электролитическому рафинированию никеля.

Получение электролитного железа можно вести в ваннах с растворимыми (рафинирование) и нерастворимыми (экстракция) анодами. Преимущественное распространение получил электролиз первого типа. Анодом при этом служит мягкая мартеновская сталь.

Проведение электролиза с нерастворимыми анодами (свинцовыми—для электролита, содержащего FeSO_4 , и магнетитовыми или графитовыми—для электролита, содержащего FeCl_2) приводит к образованию свободной кислоты и быстрому падению катодного выхода по току. Поэтому электролиз приходится вести в ваннах с диафрагмами, причем электролит необходимо часто корректировать. По мере осаждения железа концентрация последнего в растворе при электроэкстракции непрерывно уменьшается. Поскольку содержание железа в растворе должно быть очень высоким для получения удовлетворительного выхода по току, это изменение в составе электролита приводит к большим затруднениям.

Основной недостаток получения электролитного железа экстракцией—очень высокий расход электроэнергии, в 8—10 раз выше, чем при электролитическом рафинировании. По указанным причинам электролиз с нерастворимым анодом применяют редко.

Несмотря на то, что в ваннах с растворимыми анодами образования кислоты не происходит (при рафинировании железа рН раствора все время возрастает за счет превышения анодного выхода по току над катодным), электролиз и в этом случае обычно ведут с применением диафрагм.

Конструкция ванн для получения электролитического железа может быть различной. Она зависит в основном от формы катодного осадка. Последний может получаться в виде листов или изделий определенного профиля (труб, лент и пр.). Ванна для получения обычного катодного листового осадка представляет собой прямоугольный сосуд, выполненный из железобетона с кафельной или гранитной футеровкой, или из эмалированного чугуна. Ванна имеет обычно размеры $2100 \times 1000 \times 950$ мм. На дно ванны укладывают змеевик, изготовленный из ферросилиция, по которому пропускают пар для подогрева раствора. Аноды помещают в диафрагменные ячейки.

Процесс электролиза идет с выходом по току в пределах от 75 до 97—99%, обычно он составляет 90—95%. Напряжение на ванне в случае рафинирования 0,5—1,0 в, в случае электролиза с нерастворимыми анодами—4,5—5,5 в; удельный расход электроэнергии в первом случае 350—800 *квт-ч/т*, во втором—4000—8000 *квт-ч/т*. Расход соляной кислоты для электролиза хлористого железа составляет примерно 150 кг на 1 т катодного железа.

ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ МАРГАНЦА И ХРОМА

МАРГАНЕЦ

§ 1. Общие сведения

Марганец используют в черной металлургии для производства стали (легирующие добавки). Марганец или его соединения широко применяют в цветной металлургии (сплавы), электротехнической (двуокись марганца в ряде гальванических элементов), стекльной (для получения бесцветных и окрашенных стекол) и других отраслях промышленности.

В природе марганец встречается исключительно в виде окисленных руд, содержащих более или менее значительное количество железа. Важнейшим минералом марганца в рудах является пиролюзит MnO_2 . Черная металлургия может использовать марганец в виде ферросплавов и сплавов с кремнием, поэтому большую часть добываемой марганцевой руды перерабатывают на эти продукты.

Металлический марганец получают силикотермическим и алюминотермическим восстановлением пиролюзита. Недостатки этих методов привели к разработке электролитического способа производства марганца, главными достоинствами которого являются как возможность получения весьма чистого металла (до 99,5% Mn), так и возможность переработки бедных марганцевых руд.

При электролитическом способе производства марганца исходную руду обычно подвергают восстановительному обжигу для перевода нерастворимых высших окислов марганца типа MnO_2 в низший окисел MnO , а огарок подвергают серноокислотному выщелачиванию с переводом марганца в раствор в виде сернокислой соли $MnSO_4$. Иногда для выщелачивания применяют раствор сернистого ангидрида. В этом случае руду предварительно не восстанавливают. (Редко встречающиеся карбонатные марганцевые руды также не восстанавливают.) Полученный раствор очищают от вредных примесей и направляют на электролиз с нерастворимыми анодами.

§ 2. Восстановительный обжиг руды и выщелачивание огарка

В руде марганец содержится в виде окислов MnO_2 и Mn_2O_3 . Наряду с ними в руде всегда содержится значительное количество окислов железа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . И те, и другие практически нерастворимы в разбавленной серной кислоте. Раствор, идущий на электроэкстракцию, не должен содержать растворенного железа, так как последнее осаждается на катоде раньше марганца. Поэтому

в качестве сырья применяют маложелезистые руды. При обжиге образуется закись марганца MnO , которая чрезвычайно быстро окисляется на воздухе до высших окислов; поэтому сразу после обжига огарок направляют на выщелачивание. В качестве растворителя, как правило, используют отработанный электролит, взятый из анодного пространства электролитических ванн. Этот электролит состоит в основном из сульфата аммония (135—140 г/л), серной кислоты (25—40 г/л) и небольшого количества сульфата марганца. Процесс выщелачивания можно выразить следующей реакцией:



§ 3. Очистка растворов перед электролизом

Растворы после выщелачивания, помимо марганца, содержат некоторые количества железа, меди, свинца, мышьяка, никеля, кобальта, цинка и других примесей. Они мешают получению чистого марганца, так как при электролизе, будучи значительно более электроположительными, чем марганец, выделяются на катоде даже в случае весьма незначительного их содержания в растворе. Поэтому электролит необходимо тщательно очищать.

Так же, как и при электролизе цинка, первой стадией очистки марганцевого электролита является гидролитическая очистка. Раствор после выщелачивания нейтрализуют аммиаком или избытком огарка до $pH=6,5$. При этом сульфаты железа и алюминия, присутствующие в растворе, гидролизуются и дают осадок гидроокисей. Одновременно частично удаляются из раствора за счет адсорбции или образования основных солей ионы мышьяка и молибдена. Гидролиз соли марганца происходит при более высоком значении $pH (>8,5)$, вследствие чего марганец в осадок не выпадает. После гидролиза электролит очищают от меди, никеля, кобальта и других тяжелых металлов. Для этого раствор обрабатывают газообразным сероводородом или сульфидом аммония. В осадок выделяются сульфиды этих металлов. Затем осадок отфильтровывают. В фильтрате содержится некоторое количество коллоидальных серы и сульфидов. Чтобы избавиться от этих примесей, в электролит добавляют железный купорос $FeSO_4$ до содержания в растворе 0,1 г/л железа. При величине pH , равной 6,5—7,0, железо окисляется кислородом воздуха и выпадает в виде гидроокиси, адсорбируя коллоиды; при этом удаляются также остатки мышьяка и молибдена.

После окончания очистки электролит содержит 30—40 г/л марганца и 135—140 г/л $(NH_4)_2SO_4$, некоторое количество сульфатов магния и кальция и небольшое количество других примесей (1—2 г/л). Содержание примесей в марганцевом электролите после очистки приводится в табл. 20.

Содержание марганца и примесей в марганцевом электролите

Компоненты раствора	Содержание в растворе, г/л		
	до очистки	после очистки сульфидами	после добавления FeSO_4 и гидролиза
Марганец	35,8	35,1	34,4
Сульфат аммония . . .	139,6	139,5	139,2
Медь	0,04	0,00008	0,00008
Железо	0,003	0,0015	0,0002
Мышьяк	0,0014	0,0006	0,00015
Молибден	0,0005	0,0005	0,0003

§ 4. Электролиз

Марганец является одним из наиболее электроотрицательных металлов. Его стандартный потенциал равен $-1,1$ в. Выделить марганец на катоде из кислой среды не удается (рис. 47).

Повышением pH до величины порядка 8—8,4 равновесный потенциал водорода сдвигается примерно на 0,5 в в отрицательную сторону, и резко снижается ток обмена водорода.

Это дает возможность при катодной поляризации электрода выделять на катоде марганец совместно с водородом (кривые 3 и 4).

Таким образом, на катоде происходит разряд ионов марганца

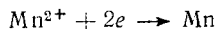
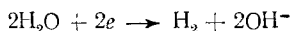


Рис. 47. Поляризационные кривые процесса электроэкстракции марганца.

а побочным процессом является выделение водорода:



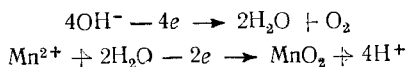
Соотношение скоростей этих двух реакций определяет выход по току.

Итак, для получения марганца электролит должен быть возможно менее кислым. Однако чрезмерное защелачивание раствора ведет к выделению гидроксида марганца. Значение pH электролита поддерживают порядка 8,1—8,4, при этом обеспечивается максимальный выход по току без заметного выделения на катоде гидроксида марганца.

Существенное влияние на качество осадка и выход по току оказывает содержание примесей в электролите. Характер действия примесей при электролизе марганца во многом схож с процессом электроэкстракции цинка. Предельно допустимые содержания (в мг/л) примесей в электролите при наращивании катодного осадка в течение 24 час. следующие:

Co	0,5	Zn	20
Ni	1,0	Ag	2
As ³⁺	8,0	Cu	5
As ⁵⁺	24,0	Mg	14 000
Fe ²⁺	15—20	Ca	1 200

На аноде происходит выделение кислорода и окисление марганца:



Равновесный потенциал выделения кислорода выражается уравнением:

$$\varphi_{\text{O}_2} = \varphi_{\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059\text{pH}$$

Стандартный потенциал образования MnO_2 равен +1,28 в. Следовательно, даже в кислой среде выделение кислорода должно идти преимущественно перед окислением Mn^{2+} . При наличии условий, создающих значительное перенапряжение при выделении кислорода, расход марганца на образование MnO_2 может стать значительным и достигнуть 20—25% (от количества марганца, осажденного на катоде). Однако в условиях электролиза этот процесс неизбежен. Полученная на аноде двуокись марганца, нерастворимая в серной кислоте, образует шлам, частично удерживающийся на аноде, частично падающий на дно ванны. Образование MnO_2 наряду с основной реакцией выделения кислорода сильно зависит также от материала анода. При использовании чисто свинцового анода доля этой реакции в анодном процессе весьма значительна. При применении оловянно-свинцового, сурьмяно-свинцового и свинцово-серебряного электродов, на которых перенапряжение выделения кислорода меньше, количество анодно осажденного марганца снижается. Обе реакции, протекающие на аноде, приводят к повышению кислотности электролита, что чрезвычайно вредно должно сказаться на катодном процессе. Поэтому электролиз марганца ведут с разделением анодного и катодного пространств диафрагмой.

В питающем растворе содержание марганца составляет 30—40 г/л. Содержание марганца в католите поддерживается в пределах 10—12 г/л. Концентрация марганца в анолите примерно соот-

ветствует его концентрации в католите, но все же несколько ниже за счет анодного окисления и выпадения металла в шлам.

Очень велика в электролизе марганца роль сульфата аммония. Он выполняет две функции: является буферным агентом, поддерживающим постоянство pH раствора и предотвращающим выделение гидроокиси марганца, и увеличивает электропроводность раствора. Чтобы уменьшить возможность гидролиза марганцовой соли в ванне, через раствор перед электролизом пропускают сернистый газ.

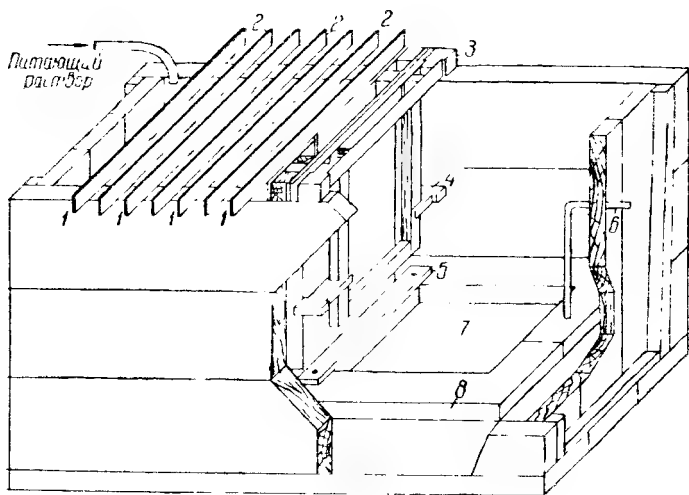


Рис. 48. Ванна для электроэкстракции марганца:

1—аноды; 2—катоды; 3—катодная рама; 4—направляющая; 5—ограничитель; 6—сток анолита; 7—отстойник; 8—ложное дно.

Влияние катодной плотности тока на процесс электролиза в диапазоне плотностей от 200 до 600 a/m^2 незначительно. При меньших плотностях возрастает доля выделяющегося водорода и снижается выход по току. Увеличение плотности тока сверх 550—600 a/m^2 приводит к получению неровной поверхности осадка.

Величина анодной плотности тока оказывает существенное влияние на интенсивность процесса анодного окисления марганца. Установлено, что повышение анодной плотности тока по отношению к катодной способствует понижению скорости этого нежелательного процесса. Поэтому анодную плотность тока поддерживают примерно в 2 раза более высокой, чем катодную. Достигается это перфорированием анодов.

Температуру электролита поддерживают в пределах 25—37°. Повышение температуры увеличивает электропроводность раствора и снижает затраты на охлаждение электролита, однако

увеличение температуры свыше 37° приводит к образованию дендритов на катоде и снижению выхода по току за счет уменьшения перенапряжения выделения водорода.

На рис. 48 представлена схема электролитической ванны для получения марганца.

Ванны изготовляют из дерева и футеруют рольным свинцом. Анодные пространства отделяют от катодных диафрагмами. Диафрагмы натягиваются на рамах, внутри которых подвешивают электроды (или аноды, или катоды). Аноды изготовляют из различных сплавов на свинцовой основе; катоды—из стали, содержащей 18% Cr, 12% Ni и 2% Mo. Эта сталь обладает хорошей коррозионной стойкостью. Для облегчения сдирки катодного осадка стальные катоды перед погружением в ванну полируют и обрабатывают слабым раствором силиката натрия. В качестве диафрагм используют водонепроницаемый холст.

Электролит, питающий катодное пространство, имеет следующий состав (в г/л):

Mn	34—36
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	135—140
SO_2	0,15

Состав католита (в г/л):

Mn	8—12
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	155
SO_2	0,11

Состав анолита:

Mn	8—10
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	135—140
H_2SO_4	40—50

Электролиз длится 24 часа. Анодная плотность тока составляет $870\text{—}970 \text{ а/м}^2$, катодная $490\text{—}540 \text{ а/м}^2$, напряжение на ванне $4,2\text{—}5,3 \text{ в}$. При выходе по току $60\text{—}65\%$ удельный расход электроэнергии составляет $8000\text{—}8700 \text{ квт-ч/т}$.

ХРОМ

§ 1. Общие сведения

В природе хром встречается преимущественно в виде минерала хромита $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Содержание Cr_2O_3 в хромитовых рудах обычно составляет $40\text{—}55\%$.

Металлический хром, применяемый для производства специальных сплавов, получался до недавнего времени исключительно путем алюмо- и силикотермического восстановления окиси хрома Cr_2O_3 , получаемой из хромита. Такой металл содержит ряд примесей, затрудняющих его использование. Поэтому стре-

маться осуществить получение электролитного хрома высокой чистоты.

Для получения хрома электролизом предложены два типа электролитов: на основе хромовой кислоты и на основе хромо-аммонийных квасцов.

§ 2. Электроэкстракция из раствора хромовой кислоты

Электроосаждение хрома из хромовокислого раствора широко применяется для получения хромовых покрытий и подробно изложено в разделе гальванотехники. Однако осаждение ионов Cr^{6+} из хромовокислого раствора в качестве металлургического процесса имеет некоторые особенности. В этом случае стремятся получить мягкие, толстые осадки хрома достаточной чистоты с возможно низким удельным расходом электроэнергии. Оптимальными условиями электролиза при этом являются: плотность тока порядка 3000 а/м^2 и комнатная температура. Электролит содержит 250 г/л CrO_3 и $2,5 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$. Выход по току хрома в этих условиях достигает 30%. В качестве катодных основ могут применяться листы нержавеющей стали; аноды используют нерастворимые, изготовленные из свинца.

Процесс электролиза связан с большими расходами хромового ангидрида, который приходится по мере протекания процесса добавлять в электролит. Хромовый ангидрид должен иметь высокую чистоту, однако химический способ его получения дорог и сложен.

В последнее время пытаются получать CrO_3 путем анодного растворения феррохрома. Этот процесс имеет несомненные преимущества, так как в качестве исходного сырья для получения хромового ангидрида используется относительно дешевый и получаемый в больших количествах металлургической промышленностью феррохром. Электролиз проводят в концентрированных растворах серной кислоты. Аноды отливают из феррохрома, катоды изготовляют из нерастворимого в серной кислоте металла, обычно из свинца.

Главным анодным процессом является процесс растворения хрома и железа. Хром в раствор может переходить в виде ионов Cr^{6+} и Cr^{3+} . Шестивалентный хром образует в сернокислом электролите раствор хромового ангидрида, трехвалентный — сульфат хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Железо переходит в раствор в виде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. На катоде наряду с основным катодным процессом выделения водорода может идти восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} .

Процесс следует вести таким образом, чтобы предотвратить возможность образования ионов Cr^{3+} . Соотношение в растворе ионов Cr^{6+} и Cr^{3+} зависит от концентрации серной кислоты и плотности тока. С повышением содержания серной кислоты и увеличением плотности тока образование ионов Cr^{3+} уменьшается, однако одновременно понижается и выход по току за счет пассива-

ции анода. Вследствие малой растворимости CrO_3 в концентрированных растворах H_2SO_4 большая часть хромового ангидрида выпадает в осадок вместе с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, что затрудняет их разделение.

Наибольшая разница в растворимости CrO_3 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ наблюдается в 50%-ной серной кислоте. Пассивация анода в таком растворе крайне незначительна, и возможно получение высоких выходов по току. Однако в этом относительно слабом по концентрации H_2SO_4 электролите при электролизе в обычной бездиафрагменной ванне идет образование почти исключительно ионов Cr^{3+} , главным образом за счет восстановления ионов Cr^{6+} на катоде. Чтобы предотвратить это восстановление и получить весь хром в виде хромового ангидрида, анод заключают в керамическую диафрагму, препятствующую проникновению ионов Cr^{6+} в прикатодное пространство.

Плотность тока при проведении анодного растворения феррохрома на указанном режиме должна быть не менее $500 - 1000 \text{ а/м}^2$. В противном случае, несмотря на применение диафрагмы, возможно образование в растворе ионов Cr^{3+} . Кроме того, понижение плотности тока снижает выход по току. При плотности тока $500 - 1000 \text{ а/м}^2$ выход по току шестивалентного хрома составляет $65 - 80\%$.

§ 3. Электроэкстракция из растворов хромо-аммонийных квасцов

В настоящее время процессу получения металлического хрома электролизом хромо-аммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ уделяется большое внимание. Этот электролит значительно более доступен и дешевле по сравнению с хромовокислым и может быть получен переработкой феррохрома с высоким содержанием примесей, полученного из низкокачественных хромитовых руд.

Процесс электролиза трехвалентного хрома во многом подобен электролизу других электроотрицательных металлов. Стандартный потенциал процесса $\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$ равен $-0,67 \text{ в}$, а перенапряжение выделения водорода на хrome невелико. Следовательно, на катоде возможно выделение водорода. Чтобы подавить процесс разряда ионов водорода, нужно вести электролиз из раствора с минимально возможной кислотностью. Предел снижения кислотности определяется началом гидролиза сульфата хрома, в результате которого образуется труднорастворимая гидроксид. Поэтому pH католита и буферная емкость раствора для процесса имеют особо важное значение.

Для увеличения буферной емкости электролита к раствору сульфата хрома следует добавлять сульфат аммония. На практике это достигается применением хромо-аммонийных квасцов.

Максимальный выход по току наблюдается при pH католита, равном $2,2 - 2,4$.

Большое влияние на показатели процесса оказывает содержание в католите железа. Концентрация последнего свыше $2,5 \text{ г/л}$

приводит к резкому снижению выхода по току и получению некачественных осадков. Меньшие содержания железа, незначительно снижая выход по току, способствуют получению плотных хороших осадков хрома. В этих осадках, однако, содержится значительное количество железа. Если электролитический хром предназначен для выплавки сплавов, содержащих железо, то целесообразно добавление последнего в электролит. В присутствии железа, кроме того, катодный процесс менее чувствителен к повышению pH раствора.

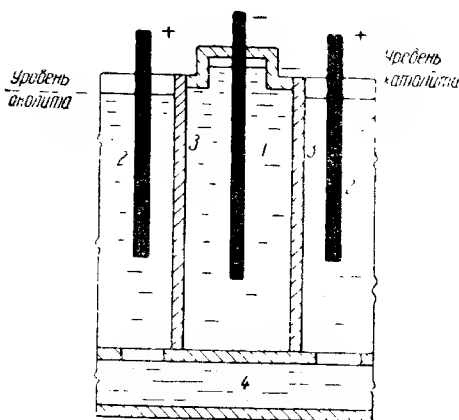


Рис. 49. Схема электролизера для получения хрома электролизом квасцов:

1—катодная ячейка; 2—анодная ячейка; 3—керамическая диафрагма; 4—отстойник.

На аноде происходит в основном восстановление молекул воды с выделением кислорода. Наряду с этим наблюдается анодное окисление хрома с образованием хромовой кислоты. Диффузия кислоты от анода к катоду нарушает катодный процесс, поэтому электролиз ведут в ваннах с диафрагмами.

На рис. 49 приведена схема электролизера для электролиза хромо-аммонийных квасцов. Катодные и анодные ячейки в этой ванне разделены керамическими диафрагмами, причем анодные ячейки с нижней стороны сообщаются с коллектором анолита, из которого отработанный кислый раствор периодически сливают. Сверху анодные ячейки герметически закрыты и снабжены газоотводами, через которые удаляются анодные газы. Между анолитом и католитом поддерживается постоянная разница в уровнях для обеспечения протекания католита в анодную ячейку через диафрагму. Большое внимание должно быть уделено перемешиванию раствора, чтобы предотвратить расслаивание. Если электролит не перемешивать, то в нижней части его скапливается более кислый раствор. Это приводит к снижению выхода по току и получению неравномерного по толщине осадка.

Электроэкстракция хрома производится из электролита следующего состава (в г/л):

Cr^{3+}		20—25
Cr^{2+}		20—25
NH_3		50—60

Величину рН католита поддерживают равной 2,2—2,4; температуру электролиза 50—55°; плотность тока 800—1200 a/m^2 ; напряжение на ванне 4,5—5 в.

Выход по току составляет 35—45% при удельном расходе электроэнергии 18 000—20 000 $kвт-ч/т$.

Как и при электролизе хромовой кислоты, рентабельное получение металлического хрома из растворов хромо-аммонийных квасцов становится возможным только при наличии достаточно дешевого электролита.

Одним из перспективных способов получения квасцов является электролитический способ. В основе его лежит анодное растворение феррохрома (рис. 50). Растворение производят в ваннах с

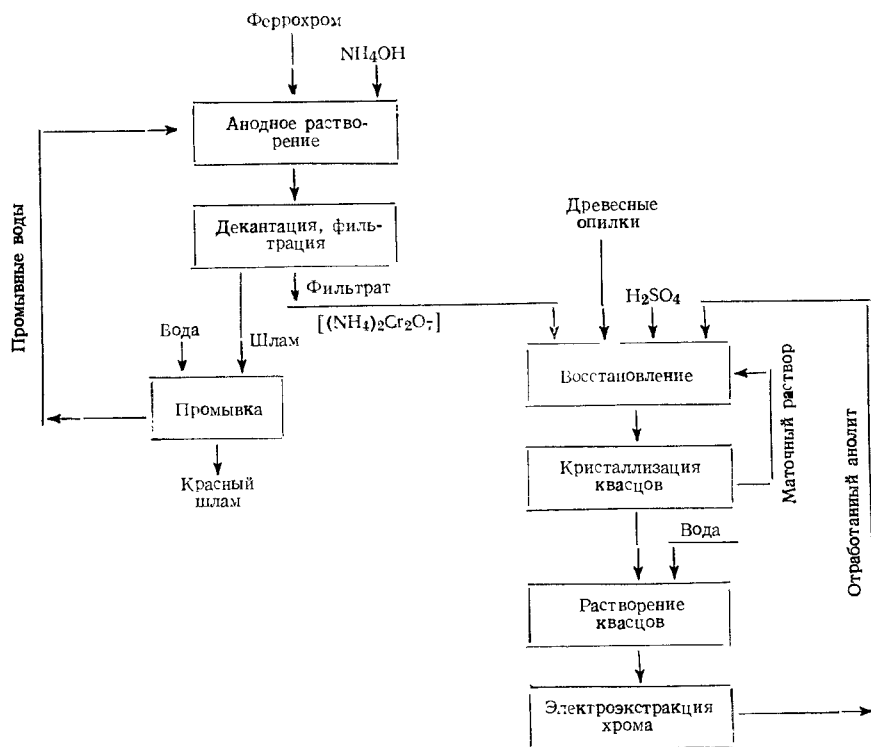


Рис. 50. Технологическая схема получения хромо-аммонийных квасцов.

анодами, отлитыми из феррохрома, и с железными катодами. Электролитом служат обычно промывные воды от промывки железного шлама, получающегося при растворении анодов. Промывные воды содержат примерно 4—20 $г/л$ Cr^{6+} в виде бихромата аммония.

Оптимальными условиями процесса можно считать следующие: рН электролита 5—6; анодная плотность тока 1000—1500 a/m^2 ; температура электролита 70—75°; концентрация Cr^{6+} в конечном электролите 60—70 г/л .

В этих условиях выход по току Cr^{6+} составляет 64—68%; напряжение на ванне 6—7 в; удельный расход электроэнергии 30 000—35 000 квт-ч/т .

Полученный таким образом раствор бихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (хроматные щелоки) восстанавливают древесными опилками в присутствии серной кислоты для перевода в хромо-аммонийные квасцы.

Раствор образовавшихся квасцов фильтруют и направляют на кристаллизацию. Кристаллы промывают, растворяют и раствор направляют на электроэкстракцию.

В исходном растворе для восстановления концентрация ионов Cr^{6+} должна составлять 60—70 г/л , а концентрация ионов Cr^{3+} 70—80 г/л . В маточном растворе после кристаллизации концентрация Cr^{3+} должна быть 6—20 г/л . При этом температуру восстановления поддерживают 70—80°, а температуру кристаллизации 20—30°.

В этих условиях восстановление Cr^{6+} происходит полностью. Степень извлечения хрома в виде квасцов составляет 70—85%.

Глава VII

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СВИНЦА И ОЛОВА

СВИНЕЦ

По производству и потреблению свинец занимает одно из первых мест среди цветных металлов. Его широко применяют в химической промышленности (краски, этилирование бензина, нерастворимая в кислотах аппаратура), металлургии (нерастворимые аноды), электротехнической промышленности (аккумуляторы, кабели) и других отраслях хозяйства.

Свинец достаточно высокой чистоты получают почти исключительно пирометаллургическими способами из сульфидных руд. В том случае, однако, когда в черновом свинце содержится много висмута, очистка его от висмута огневыми способами сопряжена со значительными трудностями. Свинец, содержащий висмут даже в незначительных количествах, непригоден для производства аккумуляторов, производства красок и т. д.

Электролитическое рафинирование обеспечивает наиболее полную очистку свинца от висмута. Одновременно оно позволяет очистить его и от целого ряда других примесей (As, Cu, Ag, Cd и др.). Поэтому электролитическому рафинированию можно под-

вергнуть непосредственно черновой свинец. При этом, однако, получается большое количество анодного шлама, имеющего сложный состав, переработка которого для извлечения всех ценных компонентов чрезвычайно затруднена. Поэтому электролитическое рафинирование применяют в качестве заключительной стадии рафинирования, когда из свинца значительная часть примесей, кроме висмута, удалена.

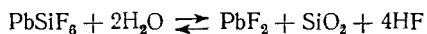
Свинец пассивируется во многих растворах, поэтому главной проблемой электролитического рафинирования свинца является выбор электролита. В настоящее время наиболее распространенным является кремнефтористый электролит, содержащий кремнефтористоводородную кислоту H_2SiF_6 (8—10%) и кремнефтористый свинец PbSiF_6 (6—8%). Электролит такого состава получают действием плавиковой кислоты на чистый кварцевый песок с последующей частичной нейтрализацией получившейся кремнефтористоводородной кислоты окисью или карбонатом свинца.

Помимо кремнефтористого электролита, для электролитического рафинирования свинца применяют борнофтористый электролит, состоящий из борнофтористой кислоты HBF_4 и борнофтористокислого свинца $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$. Борнофтористый электролит обладает рядом преимуществ перед кремнефтористым (меньше потери HF за счет улетучивания, меньше получается анодного шлама, лучше структура катодного осадка и т. д.), однако кремнефтористый электролит значительно дешевле, что и обуславливает его наиболее широкое применение. В последнее время чаще используют сульфаминовый электролит, получаемый растворением мочевины в «дымящей» серной кислоте (олеуме).

Поскольку перед поступлением на электролиз свинец подвергается рафинированию пирометаллургическими способами, в частности, окислению, то в анодах почти не содержится более электроотрицательных, чем свинец, металлов (Zn , Fe , Ni , Co и др.). Если они все же присутствуют, то при электролизе происходит их анодное растворение и накопление в электролите. Более электроположительные металлы (Cu , Bi , Ag , Au и т. д.), а также кадмий в основном не растворяются и выпадают в шлам. Попадание их в катодный металл возможно лишь за счет механического увлечения в осадок мелких частиц шлама, плавающих в электролите. Наибольшую вероятность осаждения на катоде совместно со свинцом имеет олово, обладающее стандартным потенциалом, весьма близким к стандартному потенциалу свинца. Воспрепятствовать этому можно лишь наиболее полной очисткой свинца в предыдущих операциях рафинирования.

Большую роль в процессе электролиза играет структура анодного шлама. Обычно он получается в виде пористой губки, прочно удерживающейся на аноде и сохраняющей его первоначальную форму. Последующее растворение анодного свинца происходит под слоем этого шлама, причем вследствие плохой диффузии в

порах шламовой губки наблюдается чрезмерное обогащение электролита свинцом и резкое уменьшение кислотности, что может привести к сильному гидролизу кремнефтористого свинца:



Образующиеся PbF_2 и SiO_2 выпадают в осадок, забивая поры, что повышает сопротивление шлама и ведет к возрастанию напряжения на ванне. При этом повышается удельный расход электроэнергии и появляется опасность растворения шлама. Обогащение электролита в порах шлама и частичная потеря его вследствие гидролиза заставляют, кроме того, производить периодическую добавку в раствор свежих порций H_2SiF_6 и PbSiF_6 .

В некоторых случаях анодный шлам получается, напротив, весьма рыхлым и не удерживается на аноде. Подобный шлам вызывает опасность загрязнения катодного осадка из-за образования в электролите тонкой взвеси, механически оседающей на катоде. Стабилизации шлама на аноде способствует содержание в анодном свинце сурьмы. Поэтому иногда в аноды добавляют сурьму в количестве 0,5—1,0%. Некоторое количество ее при этом попадает в катодный металл. После электролиза для удаления сурьмы катодный свинец подвергают переплавке с продувкой воздухом.

Электролитическое рафинирование свинца производят в железобетонных ваннах, футерованных асфальтом или винилпластом. Размеры ванн могут быть различны (например, $2640 \times 770 \times 1120$ мм).

Аноды отливаются на карусельных разливочных машинах и имеют форму пластин с заплечиками. Аноды имеют следующие размеры: длина 700—900 мм, ширина 600—700 мм и толщина 20—40 мм. Вес их колеблется в пределах 150—250 кг. Катодами служат листы из электролитного свинца толщиной порядка 1 мм. Их готовят отливкой расплавленного металла на наклонную чугунную плиту. Катодные листы подвешивают на медных штангах. Электроды в ванне размещают на расстоянии 40—50 мм друг от друга. Ванны устанавливают каскадом, причем количество ванн в каскаде может достигать полутора десятков. Скорость циркуляции раствора составляет 5—8 л/мин на 1 м³ объема ванны.

Катодному осадку при электролизе свинца свойственно интенсивное дендритообразование, поэтому в электролит вводят поверхностно-активные вещества. Обычно добавляют желатин. Расход его при рафинировании составляет 200—300 г/т свинца. В некоторых случаях добавляют столярный клей (~700 г/т).

Обычно электролиз ведут без специального подогрева электролита. За счет собственного тепловыделения температура электролита поддерживается в пределах 35—40°. В зимнее время, однако,

иногда приходится производить предварительный подогрев раствора в напорном баке с помощью глухого пара. Недопустима высокая температура электролита, так как при этом кремнефтористоводородная кислота разлагается с выделением фтористого водорода. Плотность тока при электролизе поддерживают обычно в пределах 100—200 $\text{a}/\text{м}^2$. Верхний предел плотности тока применяется при наиболее чистых анодах. Напряжение на ванне сильно колеблется в зависимости от структуры и толщины анодного шлама. При новых анодах оно составляет величину 0,3—0,35 в, по мере срабатывания анодов и наращивания шлама напряжение возрастает до 0,5—0,7 в. Выход по току колеблется в пределах 93—97%, удельный расход электроэнергии вследствие большого электрохимического эквивалента свинца небольшой — 110—150 $\text{квт}\cdot\text{ч}/\text{т}$. Выход анодного скрана довольно значительный — 20—25%.

По мере накопления в электролите электроотрицательных примесей и обеднения его свободной кремнефтористоводородной кислотой, производят отбор электролита на регенерацию. Из отобранного электролита прежде всего с помощью серной кислоты осаждают свинец. При этом происходит регенерация кремнефтористоводородной кислоты:

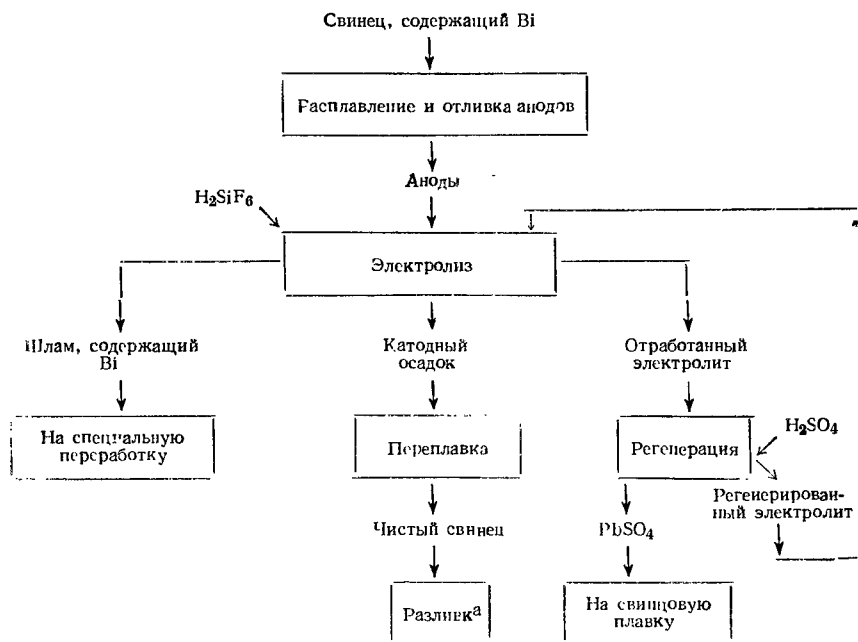
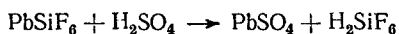


Рис. 51. Технологическая схема электролитического рафинирования свинца.

Сульфат свинца направляют на пирометаллургический передел, а раствор после специальной очистки от электроотрицательных примесей (если они накопились в предельном количестве)—вновь на электролиз. Убыль электролита частично компенсируется добавкой вод от промывки анодного шлама. Общая технологическая схема электролитического рафинирования свинца представлена на рис. 51. В табл. 21 приведен примерный состав свинцовых анодов и продуктов электролиза.

ТАБЛИЦА 21

Составы анодного и катодного свинца и анодного шлама

Компонент	Содержание, %		
	в аноде	в катode	в анодном шламе
Pb	97,3—97,8	99,97—99,99	12—21
Bi	0,22—0,37	0,002—0,004	5—20
Cu	0,04—0,07	0,002—0,003	1—1,8
As	0,14—0,68	0,001—0,002	4—16
Sb	0,76—1,25	Следы	24—33
Ag	0,3—0,5	0,0006—0,005	8—14

ОЛОВО

§ 1. Общие сведения

Олово широко применяют для лужения жести, в производстве сплавов (бронз, баббитов), для пайки и припоя, для изготовления фольги. В природе олово встречается в виде минерала касситерита SnO_2 . Оловянные руды, содержащие этот минерал, вначале обогащают (преимущественно гравитацией). Концентраты после предварительной обработки для удаления основного количества примесей (обжига, магнитной сепарации, спекания с содой и т. д.) подвергают восстановительной плавке в отражательных или электрических печах с получением чернового олова.

Черновое олово содержит от 94 до 99,5% Sn и примеси, которые необходимо удалить. Рафинирование олова может производиться как пирометаллургическими способами, так и электролитически. Пирометаллургические способы рафинирования обычно включают в себя несколько операций очистки от разных примесей и дают металл с содержанием олова 99,75—99,83%. Однако в некоторых случаях с помощью этих способов получить чистый металл не удается (с трудом удаляется свинец, практически не удаляется висмут).

Помимо рафинирования, в производстве олова получило значительное распространение электролитическое извлечение олова из отходов луженой жести (обрезков жести и лома консервных

банок). Это важная отрасль металлургии вторичных цветных металлов, так как на лужение жести расходуется 30—45% всего выплавленного из руд олова.

§ 2. Электролитическое рафинирование олова

Стандартный потенциал олова $-0,14$ в. Из других металлов близким потенциалом обладает лишь свинец ($-0,12$ в), поэтому электролитическое рафинирование олова, при условии отсутствия в электролите ионов Pb^{2+} должно протекать достаточно успешно. Черновое олово, поступающее на рафинирование, содержит примеси Fe, Sn, Sb, As и пр. Железо и другие электроотрицательные металлы растворяются на аноде, но остаются в растворе, не осаждаются на катоде. Медь, сурьма, мышьяк и другие электроположительные металлы выпадают в шлам. Перенапряжение водорода на олове при средних плотностях тока составляет около 0,5 в, поэтому совместного выделения водорода с оловом на катоде при умеренной катодной поляризации, как правило, не приходится опасаться.

Электролиты для рафинирования олова можно подразделить на две группы: щелочные и кислые. К первым относятся щелочно-сульфидные растворы. Ко вторым—кремнефтористоводородные, сернокислые, смешанные сернокисло-хлористые электролиты, сульфаминовые и др. Щелочно-сульфидные растворы первыми получили применение в рафинировании олова. Электролит состоит обычно из 10% раствора Na_2S с добавкой или без добавки некоторого количества едкого натра. Электролиз ведется при высоких температурах ($\sim 90^\circ$). Применение такого электролита исключает опасность катодного осаждения свинца, так как последний дает нерастворимый сульфид. Наряду с этим возникает возможность соосаждения сурьмы и цинка, поскольку они в некоторой степени анодно растворяются; поэтому содержание их в анодном металле ограничивается (предел содержания в аноде сурьмы 0,5%).

Электролиз в щелочно-сульфидном электролите может быть начат с раствором, не содержащим олова. В дальнейшем содержание олова возрастает, пока не достигает некоторого стабильного значения (8—10 г/л). После этого концентрация основных компонентов в растворе удерживается постоянной в течение длительного времени, и электролит не требует никакой корректировки в течение 1—2 месяцев (не считая добавки воды для компенсации испарившейся).

Рафинирование ведут в железных освинцованных ваннах с помещенными на дне паровыми змеевиками для подогрева раствора. Аноды отливают из черного олова (толщиной 10—15 мм), катоды представляют собой железные, тщательно луженые оловом листы. Съем катодного металла производится путем опускания катодных листов с нарастающим на них осадком в ванну с расплавленным оловом.

Щелочно-сульфидный электролит имеет следующий состав (в г/л):

Na_2S	100
Sn^{2+}	8—10

Выход анодного скрапа составляет 22—28%. В шламе переходит 2,5% Sn. В катодном металле содержится 99,85—99,9% Sn. Примерный состав анодов: 95—97% Sn, 2,3% Bi, 1—2% Pb и 0,05% Fe. Анодный шлак содержит 20—30% Sn, 15—20% Pb, 25—30% Bi.

Процесс электролиза следует вести при 90° с катодной плотностью тока 50 а/м^2 и напряжением на ванне 0,1—0,4 в. При удельном расходе энергии 180—190 *квт-ч/т* выход по туску составляет 95%.

Достоинствами электролиза в щелочно-сульфидном электролите являются простота и дешевизна аппаратуры, возможность рафинирования относительно грязного анодного металла. Недостатки способа: малая производительность ванн (высокая плотность тока увеличивает опасность выделения водорода), высокая температура электролита, антисанитарные условия работы в цехе (выделение сероводорода).

Из группы кислых электролитов до недавнего времени наибольшее распространение имели электролиты, содержащие кремнефтористоводородную кислоту H_2SiF_6 . Такой электролит имеет следующий состав (в г/л):

H_2SiF_6	200
H_2SO_4	1
Sn^{2+}	60

Электролиз следует проводить при катодной плотности тока 120 а/м^2 . При этом содержание олова в катодном металле составляет 99,85—99,98%.

Кремнефтористоводородные электролиты позволяют получать весьма чистый катодный металл, при этом удастся полностью избавиться также от свинца (введением в электролит серной кислоты). В кремнефтористоводородном электролите (как и в других кислых электролитах) катодное олово склонно образовывать игольчатые кристаллы, однако введение поверхностно-активных веществ позволяет получить достаточно ровные осадки. Недостатком этого электролита является его дороговизна и малая стойкость, а также то, что в нем может происходить пассивирование анода.

Более высокие показатели, чем при электролизе в чисто кремнефтористоводородном электролите, дает процесс в смешанном растворе. Такой электролит содержит: 5% H_2SiF_6 , 8% H_2SO_4 , 3% Sn^{2+} ; в качестве добавок используют столярный клей, крезол-

ловую кислоту и др. Раствор более дешев по сравнению с чисто кремнефтористоводородным, явление пассивирования анодов проявляется в нем слабее, аппаратура наиболее проста и дешева.

Хорошие показатели электролитического рафинирования олова дают растворы, состоящие из серной и фенолсульфоновой ($C_6H_4OH\text{SO}_3H$) или крезолсульфоновой ($CH_3C_6H_3OH\text{SO}_3H$) кислот. Примерный состав такого смешанного электролита (в г/л):

H_2SO_4	80
$CH_3C_6H_3OH\text{SO}_3H$	40
Sn^{2+}	30

Процесс ведут при 35° с катодной плотностью тока 85—100 а/м² напряжением на ванне 0,3—0,35 в и выходом по току 85%. При этом в шлам переходит 1,5% Sn.

Указанный электролит позволяет получать достаточно плотный и ровный катодный осадок, не вызывает пассивирования анодов и обеспечивает высокую чистоту металла. Сульфокислоты играют в этом электролите роль поверхностно-активных добавок.

Для рафинирования олова используют также сульфаминовый электролит, в котором олово находится в виде сульфамината (соль сульфаминовой кислоты $NH_2\text{SO}_3H$). Сульфаминат олова склонен к гидролизу; для его предупреждения в электролит добавляют серную кислоту. Гидролизу способствует также повышение температуры, поэтому процесс ведут при умеренном температурном режиме.

Сульфаминовый электролит имеет следующий состав (в г/л):

$NH_2\text{SO}_3H$	80
H_2SO_4	30
$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	0,7
Клей	4
Sn^{2+}	40

Процесс проводят при 20—30° с катодной плотностью тока 300—500 а/м² и выходом по току 94—96%. В катодном металле содержится 99,96% Sn.

Катодное осаждение олова из чистого сульфаминового электролита сопровождается получением неровных рыхлых осадков. Для получения плотных и гладких осадков в раствор добавляют поверхностно-активные добавки (β -нафтол и клей). Из примесей, содержащихся в аноде, наибольшую опасность представляет свинец. Несмотря на присутствие в растворе серной кислоты переход его в катодный осадок происходит в заметных количествах (пропорционально его содержанию в аноде). Прочие примеси мало влияют на чистоту осадка.

Основными достоинствами сульфаминового электролита являются его дешевизна, простота приготовления, отсутствие явления пассивации анода (анодная поляризация в этом электролите очень незначительна).

§ 3. Электролитическое снятие олова с белой жести

Процесс состоит в том, что луженое железо (белая жесть помещается в электролизер и анодно поляризуется. Олово переходит в раствор и осаждается на катоде. Электролит должен быть таким, чтобы обеспечить растворение олова при одновременной пассивации железа анода. Таким электролитом служит раствор едкого натра.

Анодное растворение олова может происходить с образованием ионов Sn^{2+} и Sn^{4+} . Так как стандартный потенциал $\text{Sn}|\text{Sn}^{2+}$ более электроотрицателен, чем стандартный потенциал $\text{Sn}|\text{Sn}^{4+}$, то олово в раствор переходит преимущественно в виде Sn^{2+} , однако за счет анодной поляризации может образовываться и некоторое количество ионов Sn^{4+} . Кроме того, уже непосредственно в растворе часть Sn^{2+} окисляется до Sn^{4+} кислородом воздуха. В щелочном растворе ионы Sn^{2+} и Sn^{4+} образуют анионы станиита и станната SnO_2^{2-} и SnO_3^{2-} .

На катоде прежде всего должно идти восстановление ионов Sn^{4+} , как обладающих более электроположительным стандартным потенциалом. Так как концентрация Sn^{4+} в растворе мала, катодная поляризация быстро смещает потенциал катода до равновесного потенциала осаждения Sn^{2+} , поэтому происходит одновременный разряд ионов Sn^{2+} и Sn^{4+} .

Электроосаждение олова из щелочных растворов, в которых оно находится в виде станиитов и станнатов, приводит к получению рыхлых губчатых осадков, не прочно удерживающихся на катоде, поэтому процесс сопровождается выпадением части катодного металла в шлам. Качество осадка ухудшается при повышении плотности тока и понижении температуры.

В начале процесса электролиза электролит содержит практически лишь NaOH , на аноде идет процесс растворения олова, а на катоде выделение водорода. Когда концентрация Sn в растворе станет настолько значительной, что потенциал его выделения достигнет потенциала выделения водорода, выделение водорода постепенно уступает место осаждению олова. После растворения всего олова на аноде начинается выделение кислорода. При этом потенциал анода резко возрастает (напряжение на ванне увеличивается с 0,7—0,9 до 2,5 в). Катодный же процесс осаждения олова продолжается еще некоторое время (до значительного снижения его концентрации). По мере работы раствор постепенно поглощает из воздуха углекислый газ. При этом получается карбонат натрия Na_2CO_3 . Большое содержание Na_2CO_3 (свыше 25—

30 г/л) снижает растворимость станната и способствует его гидролизу с образованием на аноде корки SnO_2 , приводящей к пассивированию анода. Поэтому часть раствора отбирают на регенерацию, при которой накопившийся Na_2CO_3 вновь каустифицируют с помощью извести.

Электролиз ведется в железных ваннах. Предварительно обезжиренную жечь прессуют в неплотные пакеты, которые загружают в корзины, изготовленные из железной сетки. Корзины-аноды подвешивают в ванну, между ними размещают железные катоды. Основная масса олова осаждается в виде губки на катодах, некоторая часть падает на дно ванны.

Средний состав электролита: NaOH 10—12%, Sn 2%, катодная плотность тока 100 а/м^2 , температура электролиза $\sim 70^\circ$. Условный выход по току (считая на Sn^{4+}) 90%, на практике это соответствует примерно затрате тока 1 а·ч на 1 г катодно осажженного олова. Удельный расход электроэнергии составляет около 1800—2000 квт·ч/т. Катодный металл содержит около 99,85% Sn (остальное—свинец, сурьма, медь).

ЛИТЕРАТУРА К ЧАСТИ I

- Баймаков Ю. В., Электролиз в металлургии, т. I, Металлургиздат, 1939.
- Ваграмян А. Т., Электроосаждение металлов. Изд. АН СССР, 1950.
- Гаев А. И., Есин О. А., Электролитическое рафинирование меди, ОНТИ, 1934.
- Гидроэлектрометаллургия хрома, сборник работ, Изд. АН Груз. ССР, Тбилиси, 1959.
- Глестон С., Введение в электрохимию, ИЛ, 1951.
- Звягинцев О. Е., Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы, Металлургиздат, 1945.
- Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т., Основы гальванотехники, т. I, Металлургиздат, 1953.
- Лоскутов Ф. М., Металлургия свинца и цинка, Металлургиздат, 1956.
- Лоскутов Ф. М., Металлургия цинка, Металлургиздат, 1945.
- Мурач Н. Н., Металлургия олова, Металлургиздат, 1947.
- Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Гудима Н. В., Кобальт, Изд. АН СССР, 1949.
- Плаксин И. Н., Юханов Д. М., Гидрометаллургия, Металлургиздат, 1949.
- Плаксин И. Н., Металлургия благородных металлов, Металлургиздат, 1958.
- Ротинян А. Л., Хейфец В. Л., Теоретические основы гидроэлектрометаллургии, в книге «Основы металлургии» под редакцией И. А. Стригина, Н. С. Грейвера и др., т. I, Металлургиздат, 1960.
- Салли А., Марганец, Металлургиздат, 1959.
- Салли А., Хром, Металлургиздат, 1958.
- Салин А. А., Сыроешкин М. Е., Электролиз сернокислого цинка, Металлургиздат, 1959.
- Скорчеллетти В. В., Теоретическая электрохимия, Госхимиздат, 1959 г.
- Смирнов В. И., Гидрометаллургия меди, Металлургиздат, 1947.

- Снурников А. П., Гидрометаллургия цинка, Metallurgizdat, 1954.
- Стендер В. В., Диафрагмы для электролиза водных растворов, Госхимиздат, 1948.
- Трояновский А. В., Экономия электроэнергии при электролизе цинка и меди., Metallurgizdat, 1954.
- Федотьев П. П., Электролиз в металлургии, вып. I, ОНТИ, 1935.
- Федотьев Н. П., Справочник металлурга по цветным металлам. Metallurgizdat, т. II, 1947.
- Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
- Хомяков В. Г., Машовец В. П., Кузьмин Л. Л., Технология электрохимических производств, Госхимиздат, 1949.
- Цейдлер А. А., Металлургия меди и никеля, Metallurgizdat, 1958.
- Цейдлер А. А., Металлургия никеля, Metallurgizdat, 1947.
- Чижиков Д. М., Металлургия тяжелых цветных металлов. Изд. АН СССР, 1948.
- Электрохимия марганца, т. I, Изд. АН ГрузССР, Тбилиси, 1957.
- Юхтанов Д. М., Производство селена и теллура, Metallurgizdat 1955.
-

Глава VIII

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НЕЙ

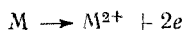
§ 1. Общие сведения

Одна из важнейших задач гальванотехники—защита металлических изделий от коррозии, вызываемой химическим или электрохимическим воздействием внешней среды. По приближенным подсчетам около 10% от ежегодного производства металлов тратится на компенсацию невозвратимых потерь от коррозионного их разрушения. Помимо больших потерь металла, к убыткам от коррозии должны быть отнесены также и расходы на борьбу с ней: ремонт поврежденного оборудования, нанесение защитных покрытий и т. п.

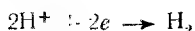
Электрохимическая коррозия протекает при воздействии на металлы растворов электролитов. Химическая коррозия происходит при взаимодействии металлов с газами и жидкими неэлектролитами.

§ 2. Электрохимическая коррозия

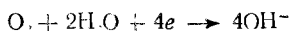
При электрохимическом механизме коррозии взаимодействие реагента с металлом можно разделить на два процесса: анодный и катодный. Анодный процесс заключается в переходе металла в раствор в виде ионов



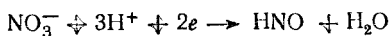
причем эквивалентное количество электронов остается на поверхности металла. Катодный процесс—ассимиляция (поглощение) избыточных электронов в металле какими-либо деполаризаторами. Примером катодной реакции может служить восстановление ионов водорода



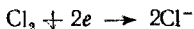
или реакция восстановления молекул кислорода:



При коррозии химической аппаратуры скорость растворения металла могут определять такие процессы, как реакция восстановления ионов NO_3^-



и реакция ионизации хлора:



По Г. В. Акимову, предполагается существование отдельных участков поверхности, на которых происходит растворение металла (анодные участки) и участков, на которых происходят сопряженные реакции разряда катионов избыточными электронами (катодные участки); следовательно, поверхность корродирующего металла можно представить себе как более или менее сплошную систему микро- и макрокоррозионных пар. Причинами возникновения таких пар могут явиться: загрязнения основного металла электрохимически положительными примесями, структурная неоднородность, неоднородность деформации и внутренних напряжений, различие в концентрации электролита, неравномерное наложение внешнего электрического поля и др.

Новейшие исследования по теории коррозии показывают, что наличие микропар следует рассматривать не в качестве первопричины коррозионного процесса, а только лишь как один из возможных путей.

А. И. Шултин показал термодинамическую вероятность растворения чистых металлов и сплавов без участия микропар и подтвердил это рядом практических примеров. Так, основываясь на теории коррозионных микропар, амальгамы (натрия, цинка и др.) должны быть нерастворимы даже в кислой среде; они однофазны и некристалличны. Из опытов А. Н. Фрумкина следует, что амальгамы растворяются вполне закономерно. Поэтому катодные и анодные процессы могут быть совмещены на одной однородной фазе и при полной ее изопотенциальности.

Изучение кинетики растворения металлов удобно проводить методом поляризационных кривых, использованным А. И. Шултиным. Примером может служить растворение металла в кислоте. По оси абсцисс (рис. 52) отложим значения потенциалов, отсчитывая их от какого-либо условного нуля. По оси ординат будем откладывать плотности тока, причем условно вверх от начала координат отложим анодную плотность тока, выражающую скорость процесса окисления, а вниз—катодную плотность тока, измеряющую скорость восстановления. Пусть ϕ'_p —равновесный потенциал металла в данном растворе. Поляризационную кривую анодного процесса, выражающую скорость окисления металла в зависимости от сдвига потенциала в положительную сторону от ϕ'_p , обозначим «а».

Равновесный потенциал водорода в этом растворе обозначим через φ_p' , а поляризационную кривую катодного процесса, определяющую скорость восстановления водорода по реакции $2H^+ \rightarrow H_2$ в зависимости от сдвига потенциала в отрицательную сторону—через «к».

Если допустить, что металл имеет равновесный потенциал φ_p' , то из рисунка видно, что при таком потенциале должно происходить восстановление водорода со скоростью, измеряемой силой тока i_k . Однако реакция $2H^+ \rightarrow H_2$ требует присоединения электронов; они снимаются ионами водорода с поверхности металла. Это приводит к уменьшению отрицательного заряда металла, и потенциал его смещается в положительную сторону. Следовательно, начнется окисление металла.

Пусть потенциал на поверхности металла примет значение φ' . Скорость окисления металла будет измеряться в этом случае силой тока i_a' , а скорость восстановления водорода уменьшится до i_k' . Однако при потенциале φ' скорость восстановления водорода значительно больше скорости окисления металла, т. е. число электронов,

отнимаемых от металла катионами водорода в единицу времени, превосходит число электронов, освобождаемых за это же время в процессе окисления металла. Поскольку рассматривается изолированный металл, не связанный с внешним источником тока, то количество электронов в катодном и анодном процессах должно быть одинаковым. Поэтому потенциал металла сместится еще в положительную сторону и будет смещаться до тех пор, пока скорость окисления металла не станет равной скорости восстановления водорода ($\varphi_{ст}$). В этом случае $\varphi_{ст}$, при котором имеет место равенство скоростей окисления и восстановления ($i_a'' = i_k''$), называют стационарным или компромиссным потенциалом.

Из рис. 52 видно, что скорость коррозии зависит от разности между равновесным потенциалом металла φ_p' и равновесным окислительно-восстановительным потенциалом окислителя φ_p'' . Если повысить перенапряжение водорода на металле (например, добавить к кислоте поверхностно-активное вещество), то катодная поляризационная кривая сместится в отрицательную сторону (кривая k_1). Допуская при этом, что анодная кривая a не сдви-

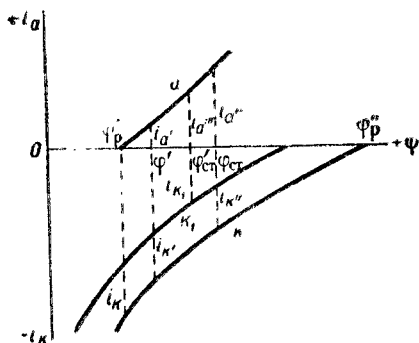


Рис. 52 Поляризационная диаграмма самопроизвольного окисления металла катионами водорода.

гается, а наклон поляризационных кривых сохраняется тот же самый, потенциал металла примет значение $\varphi_{ст1}$, при котором $i_a''' = i_k'''$ и, так как $i_a''' < i_a''$, то скорость растворения металла уменьшится.

На рис. 53 показан случай, когда перенапряжение восстановления водорода велико. В этом случае стационарный (или компромиссный) потенциал $\varphi_{ст}$ приближается к равновесному потенциалу металла φ_p' , а скорость процесса коррозии ограничивается скоростью восстановления водорода (так называемое катодное ограничение или катодный контроль).

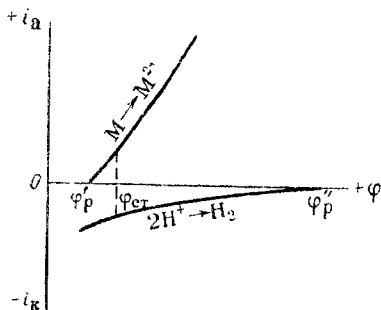


Рис. 53. Поляризационная диаграмма самопроизвольного окисления металла при относительно большом перенапряжении катодной реакции (катодное ограничение).

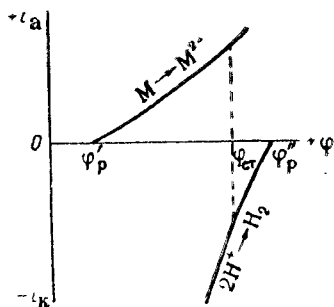


Рис. 54. Поляризационная диаграмма самопроизвольного окисления металла при относительно большом перенапряжении анодной реакции (анодное ограничение).

На рис. 54 показан случай, когда анодный процесс растворения металла протекает с большим перенапряжением, а катодный процесс восстановления водорода — с малым перенапряжением. При этом компромиссный потенциал $\varphi_{ст}$ приближается к равновесному потенциалу окислителя φ_p'' . Скорость же процесса коррозии ограничивается скоростью окисления металла (анодное ограничение или анодный контроль).

Очевидно между этими двумя крайними позициями могут быть изображены промежуточные случаи, где значение анодного торможения процесса коррозии соизмеримо с катодным торможением.

Так происходит коррозия железа в концентрированной азотной кислоте, а также коррозия нержавеющей сталей в большинстве воздушно-аэрированных солевых растворов. Иногда скорости электрохимической коррозии зависят только от скорости электродных процессов. Однако в некоторых случаях наиболее медленной стадией процесса коррозии является перенос ионов для обеспечения катодного процесса (например, ионов H^+). Здесь скорость коррозии определяется скоростью диффузии.

Такое явление наблюдается при атмосферной коррозии (электрохимическая коррозия под тонкой пленкой влаги), а также при растворении очень активных металлов в кислотах.

§ 3. Методы коррозионных испытаний

Коррозионные испытания проводятся в лабораторных, искусственно создаваемых условиях или же при естественном воздействии коррозионной среды.

Коррозионную стойкость материалов можно проверять в условиях эксплуатации соответствующих машин, аппаратов и приборов.

Коррозионная стойкость оценивается на основе визуальных наблюдений над образцом и над раствором, вызывающим коррозию. С этой же целью применяют фотографирование образца, а также макро- и микроисследование.

Основные количественные показатели коррозии: определение числа коррозионных центров, определение времени появления первого центра, изменение толщины образца, определение убыли или прибыли в весе. К количественным методам относятся также количественный анализ пробы раствора, определение изменения механических свойств образца, определение количества выделяющегося водорода (при окислении ионами водорода) или определение количества поглощенного кислорода (при окислении кислородом), определение электрического сопротивления образца, определение изменения отражательной способности и др.

Чтобы легче ориентироваться в результатах коррозионных испытаний, был предложен ряд шкал коррозионной стойкости. В настоящее время распространение получила десятибалльная шкала коррозионной стойкости (табл. 22).

ТАБЛИЦА 22

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости металла	Скорость коррозии, мм/год	Балл	Группа стойкости металла	Скорость, коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	<0,001	0	Пониженно стойкие	0,1—0,5	5
Весьма стойкие . . .	0,001—0,005	1	» »	0,5—1,0	6
Стойкие	0,005—0,01	2	Малостойкие . . .	1,0—5,0	7
»	0,01—0,05	3	Нестойкие	5,0—10,0	8
»	0,05—0,1	4	»	>10,0	9

Показатель коррозии, которым выражается в десятибалльной шкале скорость коррозии, измеряется непосредственно лишь

при равномерной коррозии. При неравномерной коррозии он может быть рассчитан по следующей формуле:

$$A = \frac{B \cdot 876}{\gamma \cdot 100}$$

где A —глубинный показатель, мм/год ;

B —весовой показатель (потеря в весе), $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$;

γ —плотность, г/см^3 .

Наиболее простым лабораторным способом определения коррозионной стойкости является испытание в открытом сосуде. Образцы подвешивают на какие-либо нити из инертного материала. В зависимости от цели испытание может быть проведено с образцом, находящимся в погруженном или полупогруженном состоянии. Для ускорения процесса коррозии раствор перемешивают. Значительное ускорение испытаний достигается при переменных условиях коррозии, когда образец некоторое время находится в растворе, а затем извлекается на воздух, и коррозия протекает в пленке влаги. Ускоренные испытания проводят во влажной камере, в которой образцы непрерывно или периодически обрызгивают раствором (обычно 3% раствор NaCl). В последнее время стали широко применяться камеры тепла и влаги, где имитируются тропические условия. Атмосфера камеры насыщена водяными парами. Образцы нагревают до $35 \div 50^\circ$, а затем охлаждают до $20 \div 25^\circ$. На охлажденных образцах начинается интенсивная конденсация влаги. Испытания ведут таким образом, что охлаждение образцов производится один раз в сутки.

§ 4. Методы борьбы с коррозией

В настоящее время применяется много разнообразных методов борьбы с коррозией:

- 1) применение химически стойких металлов и сплавов;
- 2) протекторная защита;
- 3) защита наложением катодной поляризации;
- 4) обработка коррозионной среды;
- 5) защита поверхности металла металлическими и неметаллическими покрытиями.

Примерами использования стойких металлов могут служить применение платины или палладия при работе с плавиковой кислотой, применение свинца в растворах серной кислоты, различных нержавеющих сталей в окислительных средах (азотная кислота и т. д.).

К электрохимическим методам относятся протекторная защита и защита наложением внешней э.д.с. Протекторная защита заключается в том, что к защищаемому металлу присоединяется непосредственно или при помощи проводника пластинка металла.

имеющего более отрицательный потенциал. В образующейся гальванической паре защищаемый металл становится катодом и перестает разрушаться.

Защита наложением катодной поляризации заключается в поляризации защищаемой конструкции от постороннего источника тока.

Обработка коррозионной среды может применяться лишь при ограниченном объеме раствора. Примером этого вида защиты является удаление кислорода из питающей воды для паровых котлов.

Весьма широко применяется защита поверхности металла металлическими и неметаллическими покрытиями. Металлические покрытия получают различными способами:

1) горячий способ, заключающийся в кратковременном погружении изделия в ванну с расплавленным металлом, который смачивает поверхность изделия. После извлечения и остывания покрываемого предмета на нем остается защитная металлическая пленка;

2) термомеханический способ (плакирование), основанный на горячей прокатке защищаемого металла совместно с защищающим металлом;

3) способ распыления (металлизация), заключающийся в распылении расплавленного металла с помощью сжатого воздуха или инертного газа. Капли застывающего, распыленного металла ударяются с большой скоростью о поверхность изделия и создают на нем защитный слой;

4) диффузионный способ, который сводится к выдерживанию покрываемых изделий в соприкосновении с тонко измельченным металлом, его оксидами или солями при температуре несколько ниже температуры плавления;

5) химический способ, при котором покрытие образуется за счет восстановления металлов (Cu, Ni, Ag и др.) из их солей с помощью сильных восстановителей;

6) гальванический способ, основанный на получении металлических покрытий посредством электролиза.

Из неметаллических покрытий в практике широко применяют лакокрасочные, а также оксидные и фосфатные покрытия.

Когда различные покрытия и другие методы защиты металлов от коррозии оказываются недостаточными или неприемлемыми, целесообразно применение замедлителей (ингибиторов) коррозии. *Ингибиторами* называются вещества органического и неорганического происхождения, которые тормозят процесс разрушения металлов в агрессивных средах. Ингибиторы различаются по характеру их действия: замедлители типа А создают на поверхности металла защитную пленку, замедлители типа Б уменьшают агрессивность среды. В присутствии некоторых замедлителей одновременно образуется защитная пленка на поверхности металла и

уменьшается агрессивность среды (замедлители смешанного типа АБ). Наиболее часто применяются замедлители типа А. К ним относятся, например, замедлители коррозии стали в серной и соляной кислотах (так называемые травильные присадки). Сюда же следует отнести и некоторые замедлители коррозии металлов в воде и водных растворах солей (например, нитрит натрия и бихромат калия). Замедлителем типа Б может служить сульфит натрия, добавляемый к воде для связывания растворенного в ней кислорода, а также мочевины, при введении которой в раствор азотной кислоты значительно снижается скорость растворения в ней меди.

В настоящее время делаются успешные попытки введения ингибиторов в газовые среды (летучие ингибиторы атмосферной коррозии), а также в твердые и полужидкие среды (в упаковочные материалы и защитные консистентные смазки).

Наиболее рентабельными способами защиты от коррозии являются лакокрасочные покрытия и протекторы. Самое дешевое из металлических покрытий—цинковое—в несколько раз дороже лакокрасочного.

Необходимо учитывать также конструктивные особенности самого изделия и условия его эксплуатации. Так, например, для деталей, работающих при повышенных температурах, нельзя применять лакокрасочные покрытия и т. д.

§ 5. Защита от коррозии металлическими покрытиями

Большим достоинством гальванического метода нанесения покрытий является легкость регулировки процесса в отношении толщины осаждаемого металла. К преимуществам этого метода следует отнести также отсутствие нагрева, а следовательно, и изменений структуры металла изделия и возможной его деформации. Гальванические покрытия в основном получают плотными и блестящими.

При выборе защитного покрытия желательно применить металл, наиболее стойкий против коррозии в данных условиях. Наряду с этим следует помнить, что при нанесении металлов с потенциалом более электроположительным, чем у основы, защита будет эффективна лишь в случае, если слой защищающего металла будет беспористым. При наличии же пор или наплывов создаются благоприятные условия для коррозии, причем обнаженные участки основного металла будут анодами.

В качестве примера рассмотрим два образца. Первый образец—стальное изделие, покрытое оловом (рис. 55,а). Поскольку электродный потенциал железа в условиях атмосферной коррозии отрицательнее потенциала олова, то в месте повреждения покрытия железо будет интенсивно разрушаться, а на олове будут разряжаться ионы водорода. Вторым образцом—стальное из-

целине, покрытое цинком (рис. 55, б). Так как электродный потенциал цинка более отрицателен, чем потенциал железа, то в образовавшемся гальваническом элементе железо будет катодом, а цинк—анодом. На железе будет выделяться водород, цинк будет растворяться и образовывать $Zn(OH)_2$. Железо не начнет корродировать до тех пор, пока весь цинк практически не разрушится.

Покрyтия, электродный потенциал которых в данных условиях более отрицателен, чем потенциал защищаемого металла, называются *анодными*. По отношению к железу и сплавам железа анодными являются цинковые и в некоторых условиях кадмиевые покрытия.

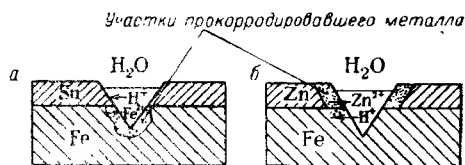


Рис. 55. Схема коррозии:
а—стальное изделие покрыто оловом; б—стальное изделие покрыто цинком.

Для железа и его сплавов в условиях атмосферной коррозии *катодными* покрытиями будут: медное, никелевое, хромовое, оловянное, свинцовое, серебряное, золотое и др.

Разделение покрытий на катодные и анодные зависит от внешних условий. Так, в рассмотренном ранее примере в условиях атмосферной коррозии олово по отношению к железу является катодным покрытием. Однако в консервах, в присутствии органических кислот и без доступа кислорода олово по отношению к железу и его сплавам играет роль анодного покрытия.

Глава IX

СТРУКТУРА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

§ 1. Условия образования поликристаллических осадков

При электроосаждении металлов одной из главных характеристик, определяющих правильность технологического процесса и качество отложения металлов, является их структура.

В гидроэлектрометаллургии основными показателями являются расход электрической энергии на единицу продукции и чистота катодного металла. Это и определяет технологический режим процесса. Что же касается структуры осадка, то требования к ней ограничиваются, главным образом, получением достаточно компактного осадка, не осыпавшегося с катода.

При получении покрытий осадки металлов должны быть по возможности мелкозернистыми, плотными, гладкими, равномерными по толщине. Такие осадки обладают меньшей пористостью и, следовательно, лучше защищают металл от коррозии; они

характеризуются также более высокими механическими свойствами*.

Согласно существующим представлениям, величина зерна осадка определяется соотношением скоростей образования кристаллических зародышей и роста уже образовавшихся кристаллов. Чем больше вероятность образования зародышей, тем больше их возникает в единицу времени и тем, следовательно, меньше размеры зерен осадка. Вероятность образования кристаллических зародышей увеличивается с ростом поляризации. Поэтому все факторы, повышающие поляризацию, способствуют зарождению новых кристаллов, и вызывают получение мелкозернистых осадков. Наоборот, с уменьшением катодной поляризации скорость образования кристаллических зародышей понижается и осадок получается крупнозернистым. Очевидно, при очень малой поляризации может иметь место случай, когда развивается лишь один кристалл.

Заметное влияние на катодную поляризацию оказывают: концентрация ионов осаждаемого металла, адсорбция поверхностно-активных веществ и плотность тока. Адсорбция поверхностно-активных веществ гранями кристалла может сильно замедлить его рост или полностью его прекратить. Это явление называют *катодной пассивацией*. Структура осадка зависит от скорости диффузии разряжающихся ионов. Концентрация катионов у поверхности растущей грани кристаллов будет меньше, чем у грани, ставшей пассивной. Падение концентрации разряжающихся катионов у растущей грани обусловит рост концентрационной поляризации, вследствие чего плотность тока на этой грани снизится. Это может привести также к замедлению и даже к остановке роста кристаллов. Однако благодаря диффузии и конвекции концентрация раствора у ранее запассивированных кристаллов вновь выравнивается и на них вновь образуются зародыши.

В зависимости от плотности тока, скорости диффузии и условий пассивирования чередование процессов зарождения, роста и пассивирования кристаллов может происходить быстрее или медленнее, чем и определяется величина кристаллов в поликристаллическом осадке.

В понятие структуры входит не только размер, но и форма и ориентация кристаллов. Определенная ориентация кристаллов в поликристаллическом осадке называется *текстурой*. В упрощенной форме разницу между текстурированным и нетекстурированным металлом можно представить с помощью рис. 56.

* Условия образования поликристаллических осадков изучались в работах В. А. Кистяковского, Н. А. Изгарышева, А. Г. Самарцева, К. М. Горбуновой, А. Т. Ваграмяна, И. П. Федотьева, Н. Т. Кудрявцева, С. В. Горбачева и др.

На рис. 56,а текстура в кубических кристаллах катодного осадка отсутствует. Если условия роста кристаллов таковы, что определенные кристаллические плоскости разных кристаллов

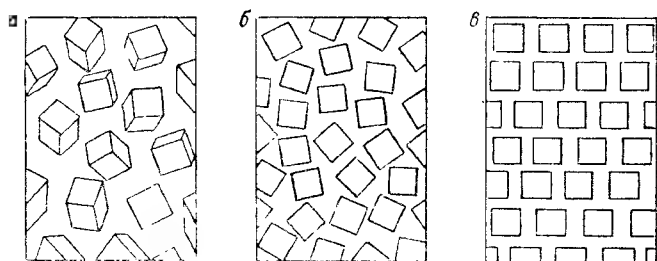


Рис. 56. Схематическое изображение кристаллов, выделившихся на катоде:

а—неориентированное расположение кристаллов; б—неполная текстура; в—полная текстура.

оказались параллельными, а остальные элементы симметрии кристаллов расположились относительно друг друга беспорядочно, то образуется неполная текстура (рис. 56,б). Наконец, если большинство кристаллов ориентировано одинаково (соответственные грани и ребра кристаллов параллельны), то такая текстура называется полной (рис. 56,в).

Причина возникновения текстуры по К. М. Горбуновой заключается в следующем. В первый момент электролиза на поверхности катода образуется некоторое количество случайно ориентированных зародышей. Однако, если при определенных условиях электролиза кристаллы в некоторых направлениях растут предпочтительнее, чем в других, то те кристаллы, максимальная скорость роста которых направлена перпендикулярно поверхности катода, займут все пространство. В то же время кристаллы, ориентированные иначе, окажутся вытесненными, закрытыми. Таким образом, через некоторое время после начала электролиза возникает текстура (рис. 57).

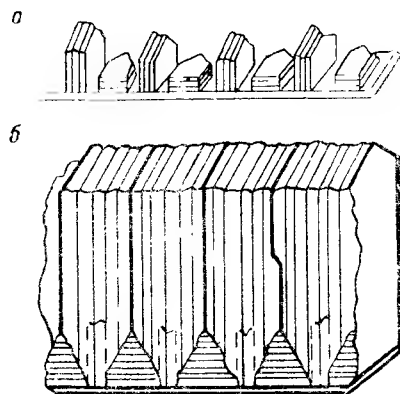


Рис. 57. Схема образования текстуры в электролитических осадках металлов по К. М. Горбуновой:

а—начальные стадии; б—вырождение неблагоприятно ориентированных кристаллов.

В дальнейших работах К. М. Горбуновой и сотрудников отмечается также влияние внутренних напряжений, возникающих в процессе роста электролитического осадка, на процесс образования текстуры. Существуют определенные оптимальные условия, обеспечивающие возникновение наиболее совершенной текстуры. Эти оптимальные условия связаны с получением осадков, имеющих определенный размер зерна. Осадки с кристалликами субмикроскопических размеров или крупнокристаллические осадки текстуры не имеют.

Текстура осадков, так же как и величина кристаллов, существенно влияет на некоторые свойства электролитических осадков (блеск, твердость, каталитическую активность и др.). Исследования показали, что для одного и того же металла геометрическая форма кристалла может сильно меняться в зависимости от условий электролиза. Если разница в скоростях роста кристаллов в различных направлениях достаточно велика, т. е. если кристаллы будут иметь удлиненную форму, то при этом возникает текстура с осью, совпадающей с направлением максимальной скорости роста кристалла.

§ 2. Влияние основных факторов на структуру гальванического осадка

Влияние электролита. С уменьшением концентрации ионов выделяемого металла увеличивается поляризация, скорость образования новых зародышей кристаллов возрастает, и осадок становится более мелкозернистым. А. Т. Ваграмяном на примере электролиза нитрата серебра показано, что по мере разбавления раствора число образующихся кристаллов возрастает. Автор делает вывод, что причиной этого является увеличение активности поверхности электрода в связи с уменьшением в электролите пассиваторов (примесей посторонних веществ).

Не следует, однако, забывать, что разбавление электролита снижает предельную плотность тока, а в ряде случаев заметно уменьшает выход по току. Понизить концентрацию ионов при сохранении общей высокой концентрации соли в электролите можно, связывая металл в слабо диссоциированный комплексный анион, например, $\text{Na}[\text{Cd}(\text{CN})_3]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ и т. д.

В этих условиях процесс разряда протекает при очень высокой поляризации, а осадки характеризуются тонкой структурой. Величина зерна при этом настолько мала (10^{-5} – 10^{-7} см), что изучение структуры под микроскопом невозможно и изучение его приходится проводить рентгеноструктурным методом. На микрофотографии (рис. 58) показан поперечный шлиф электролитического осадка меди, полученного путем его послойного наращивания на медную основу (деформированную и отожженную) вначале

из цианистого, а затем из сернокислого электролита. Содержание меди в обоих электролитах одинаково и равно 30 г/л (в пересчете на металл).

Как видно из рис. 58, структура основы (а) характеризуется весьма крупными равноосными зернами, не имеющими определенной ориентации. Медь из цианистого электролита (б) отличается особо тонкой структурой, не видимой под микроскопом. С помощью рентгеноструктурного анализа можно установить, что зерна не текстурированы и имеют размер $\sim 10^{-5}$ см. Медь из серно-



Рис. 58. Микрофотография поперечного шлифа электролитического осадка меди ($\times 600$).

кислого электролита (в) имеет крупнокристаллическую структуру. Зерна меди ориентированы своими длинными осями перпендикулярно плоскости катода.

Повысить поляризацию, а следовательно, уменьшить величину кристаллов можно также добавлением к основному электролиту (раствору соли выделяемого металла) некоторых солей и кислот. Например, если добавить сульфат натрия к раствору сульфата цинка или никеля, а серную кислоту к раствору медного купороса, то катодная поляризация заметно возрастет и осадки цинка, никеля и меди станут более мелкозернистыми. Н. А. Изгарышев объясняет это различной способностью «нейтральных» ионов гидратировать разряжающиеся катионы и тем самым изменить скорости электродного процесса.

Поверхностно-активные вещества, вводимые в электролиты, оказывают существенное влияние на структуру и свойства электролитических осадков. Эти вещества адсорбируются на поверхности катода, экранируя ее. В результате этого резко сокращается рабочая поверхность катода и повышается истинная плотность тока, что приводит к возрастанию катодной поляризации.

Существенное влияние на адсорбционный процесс как в случае ионов, так и в случае нейтральных молекул имеет заряд поверхности металла. Поэтому для определения условий адсорбции при заданном потенциале необходимо знать положение этого потенциала относительно точки нулевого заряда данного металла. Значение этих данных исключительно велико для правильного выбора добавок в электролит, так как они позволяют разграничить области преимущественной адсорбции катионов, анионов и молекулярных веществ. Так, например, для цинка, точка нулевого заряда которого равняется $-0,63$ в, поверхностно-активные соединения, диссоциирующие в сернистой кислотной среде с образованием анионов (сульфонафталиновая кислота), почти не оказывают влияния на характер катодной поляризации цинка. Наоборот, высокомолекулярные органические вещества, диссоциирующие с образованием поверхностно-активного катиона (тетрабутиламмоний), адсорбируются на катоде и вызывают весьма заметное торможение катодного процесса.

Образование гидроокисей металлов происходит обычно в слабых или нейтральных средах в условиях совместного выделения металла и водорода, когда в прикатодном слое электролита становится возможным гидролиз. Образующиеся при этом коллоидные взвеси обладают характерными свойствами гелей, адсорбируются на металле и существенно влияют на структуру и свойства электролитических осадков.

Заметное влияние на структуру осадков оказывает растворение в них водорода, что характерно для хрома, железа, никеля и кобальта.

Электроосажденные металлы по-разному поглощают водород. Так, хром содержит около 0,45 вес. % водорода, железо, никель, кобальт до 0,1 вес. %, цинк 0,01—0,001 вес. %.

Несмотря на сравнительно небольшое процентное содержание водорода в металлах, происходит значительная деформация кристаллической решетки. В осадке возникают большие внутренние напряжения, которые являются причиной его отслаивания от основы, образования пузырей и повышенной хрупкости.

Влияние режима электролиза. Повышение плотности тока обычно приводит к возрастанию поляризации и уменьшению величины зерна в осадке. Однако некоторыми исследователями было установлено, что в области малых плотностей тока сначала происходит укрупнение зерен и лишь при дальнейшем возрастании плотности тока величина зерна уменьшается.

О размерах зерен осадка можно судить не только путем исследования структуры под микроскопом, но также и с помощью профилографирования поверхности осадка. При этом возможен как прямой подсчет зерен на единице длины поверхности, так и оценка величин зерен путем определения средней высоты шероховатости поверхности. Исследование осадков меди, цинка, кадмия, никеля, кобальта и других металлов, проведенные профилографическим методом, показали, что для всех исследованных металлов на кривых «средняя высота шероховатости—плотность тока» имеются максимумы, отвечающие наибольшей для этих условий величине зерна. На рис. 59 показана зависимость средней высоты шероховатости электролитических покрытий Ni и Co от плотности тока по данным Н. П. Федотьева и сотрудников.

Н. Т. Кудрявцев объясняет наличие максимумов тем, что «с повышением плотности тока до известного предела скорость роста отдельных, ранее образованных кристаллов увеличивается, пока потенциал катода не достигнет такого значения, при котором начнут возникать новые кристаллы, при этом с дальнейшим повышением плотности тока сильно возрастает скорость возникновения центров кристаллизации и осадки становятся более мелкозернистыми».

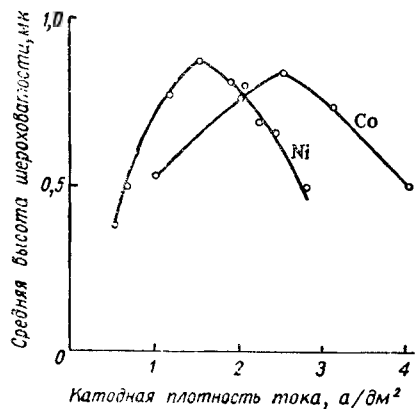


Рис. 59. Зависимость средней высоты шероховатости электролитических осадков Ni и Co от плотности тока.

Повышать плотность тока можно лишь до предельного значения, после которого наступает нарушение процесса. Вследствие сильного обеднения прикатодного слоя ионами металла наблюдается неправильное отложение металла на краях катода и выступающих участках, в виде ветвистых наростов—дендритов (рис. 60). При еще более высокой (предельной) плотности тока катод покрывается губчатой порошкообразной массой, которая состоит из мелких отдельных кристаллов, непрочно связанных между собой и с основой.

Влияние температуры противоположно влиянию плотности тока. С повышением температуры катодная поляризация уменьшается и осадки становятся более крупнокристаллическими. Возрастает и предельная плотность тока. Такое влияние температуры на катодную поляризацию связано с увеличением скорости диффузии ионов, а следовательно, с уменьшением концентрационной поляризации. Происходит также уменьшение химической поля-

ризации. Влияние температуры на структуру осадков показано на рис. 61.

В практике гальваностегии учитывается взаимно противоположное влияние температуры и плотности тока, дающее возможность получения мелкокристаллических осадков при работе на интенсифицированном режиме (высокая плотность тока и высокая температура электролита).

В том же направлении как и повышение температуры, влияет перемешивание электролита, снижающее концентрационную поляризацию. Вместе с тем, перемешивание в известной мере компенсирует убыль ионов металла в прикатодном слое и, следовательно, позволяет работать при большей плотности тока.

Влияние структуры и материала катода (подкладки). Рядом исследований было установлено, что при определенных условиях металл

покрытия может воспроизводить структуру основы, т. е. кристаллы электролитических осадков различных металлов ориентируются кристаллами основы. Это явление называется *эпитаксией*. На рис. 62 это явление показано на примере меди, осажденной из сернокислого электролита на медную основу; поверхность основы обезжирена щелочью и протравлена азотной кислотой.

Воспроизведение структуры наблюдается и при покрытии одного металла другим. Так, кадмий сохраняет структуру олова, олово структуру свинца, несмотря на то, что кадмий кристаллизуется в гексагональной системе, олово в триклинической, а свинец в кубической.

Эпитаксия заметно проявляется при тонких осложениях. С уве-

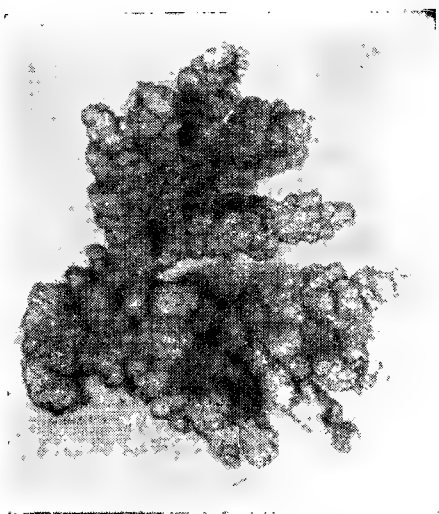


Рис. 60. Дендриты никеля.



Рис. 61. Профилограммы осадков никеля ($\times 4000$):

а — при 20° ; б — при 60° .

личением толщины осадка влияние основы постепенно ослабляется и структура осадка приближается к той, которая типична для данных условий электролиза; в дальнейшем характер структуры определяется только условиями электроосаждения металла. Наиболее слабо структура основы воспроизводится после шлифовки и грубой полировки поверхности, а также на поликристаллическом основании с мелкозернистой структурой (величина зерна 10^{-5} — 10^{-7} см). Такую структуру можно получить, например, при осаждении ряда металлов (Cu, Zn, Cd) из цианистых электролитов. В этих условиях ориентирующее влияние структуры основы простирается на толщину 0,1–0,2 мк.

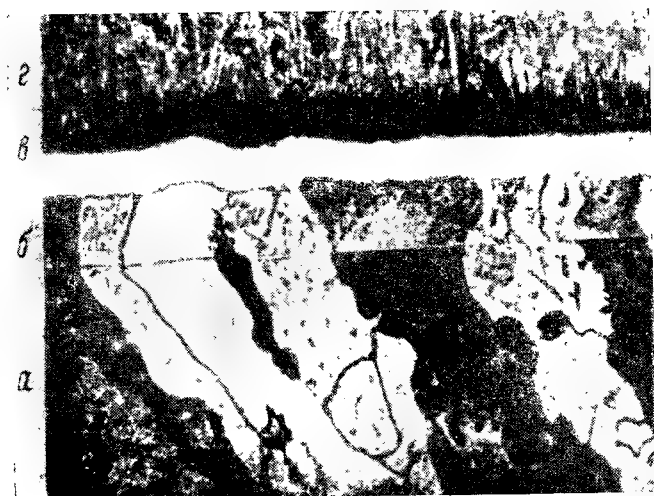


Рис. 62. Явление эпитаксии на примере меди, осажденной из сернокислого электролита на медную основу ($\times 100$):

а—основной металл; б—первый слой осажденной меди; в—слой никеля; г—второй слой меди.

Опыты Финча и Вильямса показали, что чем благоприятнее условия осаждения для создания текстуры, тем быстрее теряется влияние подкладки. Вообще направляющая роль структуры кагода оказывает значительно менее сильное влияние на строение осадка, чем условия электролиза.

Структура и толщина покрытия. Размеры кристаллов и их ориентация в пространстве могут значительно изменяться по толщине слоя покрытия. В начальной стадии процесса электролиза у поверхности катода выделяются весьма мелкие кристаллы. Частично вырождается и прекращает свой рост, а другая часть, находящаяся в более благоприятных условиях, продолжает расти. По-

этому по мере утолщения осадка размеры кристаллов увеличиваются. Это хорошо видно на поперечном микрошлифе электролитического осадка меди, полученного из сернокислого электролита (см. рис. 58, стр. 149).

По исследованию Н. П. Федотьева и его сотрудников, зависимость величины кристалла от толщины осадка при графическом изображении представляет собой кривую гиперболического типа. Иными словами, размер кристаллов осадка по мере увеличения толщины непрерывно увеличивается, стремясь к постоянной величине. Большинство металлов, как это уже отмечено, образует первые слои, структура которых подобна структуре катодной основы. По мере увеличения толщины в осадках начинает обнаруживаться отчетливая текстура. Для никеля и меди степень совершенства текстуры увеличивается с ростом осадка до толщины 20 мк, а для цинка—до 10 мк.

§ 3. Механические свойства гальванических покрытий

Структура осадков определяет и их свойства. Осадки с крупнокристаллической структурой имеют пониженную твердость по сравнению с осадками мелкокристаллическими. Влияние величины зерна на твердость находит объяснение в большем или меньшем развитии границ между зернами. При измельчении зерен увеличивается общая поверхность раздела, а на поверхности раздела вследствие неуравновешенности силовых полей отдельных атомов неизбежно некоторое искажение кристаллической решетки по сравнению с внутренними слоями кристалла, в которых все силы притяжения и отталкивания уравновешены. К этому еще добавляется возможность существования междокристаллического вещества в виде пленок примесей, обволакивающих зерна. Если эти пленки являются более твердыми, чем зерна, то увеличение суммарной поверхности раздела также приведет к повышению твердости.

Н. П. Федотьевым и П. М. Вячеславовым показано, что при осаждении меди из цианистого электролита в зависимости от условий электролиза микротвердость может изменяться от 120 до 222 кг/мм², причем величина зерна в осадках с числом твердости $H_{\text{юнк}} = 222 \text{ кг/мм}^2$ порядка 10^{-5} см , в осадках с числом твердости 185 кг/мм^2 — 10^{-4} см , а при твердости 120 кг/мм^2 — 10^{-3} см .

Теми же авторами отмечается линейная зависимость между величиной зерна и микротвердостью, полученная для осадков меди из сернокислого электролита (рис. 63).

Все факторы, способствующие измельчению структуры, вызывают соответствующее повышение микротвердости осадка, и наоборот.

Многие электролитические осадки характеризуются наличием значительных внутренних напряжений. Их легко обнаружить, осаждая металл лишь на одной стороне плоского катода. Возникающие в осадке внутренние напряжения вызывают изгиб катода. При наличии внутренних напряжений растяжения катод изгибается в сторону анода и в противоположную сторону, если в осадке наблюдается напряжение сжатия. В тех случаях, когда напряжения растяжения сильно возрастают, они могут по величине превысить прочность металла на разрыв, и произойдет разрушение электролитического осадка. Такое явление можно наблюдать в никелевых электролитах, загрязненных некоторыми органическими веществами или железом.

В электролитических осадках обычно имеют место внутренние напряжения растяжения. Введение поверхностно-активных веществ повышает напряжения растяжения, однако при дальнейшем увеличении концентрации поверхностно-активного вещества в растворе величина напряжений растяжения начинает уменьшаться. При некоторой концентрации вещества напряжения получают нулевое значение, а в дальнейшем происходит перемена знака и напряжения растяжения переходят в напряжения сжатия. Такое явление наблюдалось при введении дисульфонафталина в никелевый электролит и сегнетовой соли в кислый медный электролит.

Объясняется это явление тем, что поверхностно-активные вещества оказывают на гальванический осадок двоякое действие. Вначале с повышением концентрации поверхностно-активной добавки увеличивается поляризация, что вызывает образование мелкокристаллической структуры, а вследствие этого рост внутренних напряжений растяжения. Наряду с этим адсорбированное осадком поверхностно-активное вещество, располагаясь между кристаллами, начинает оказывать «расклинивающее» действие. При некоторых концентрациях активной добавки силы растяжения и сжатия уравниваются, а в дальнейшем могут превалировать напряжения сжатия. Подтверждающими эту точку зрения обстоятельствами являются наблюдения за изменением прочности на разрыв и электрическим сопротивлением таких осадков. С ростом концентрации добавки поверхностно-активного вещества в растворе падает электропроводность осадка. При больших концентрациях поверхностно-активных добавок уменьшается и предел прочности.

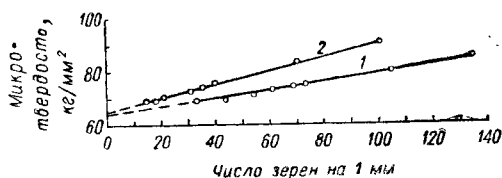


Рис. 63. Зависимость микротвердости от числа зерен на 1 мм. Подсчет зерен произведен: 1—профилографическим методом; 2—микроскопическим методом.

РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. Понятие о рассеивающей способности

К факторам, которые определяют качество электролитического осадка, помимо структуры, следует отнести толщину слоя и равномерность распределения его по поверхности изделия. Вследствие неравномерного распределения тока на электродах толщина осадков на различных участках оказывается неодинаковой. Неравномерность распределения тока на профилированных катодах определяется конфигурацией электрического поля в электролитах.

Распределение тока в электролитах осложняется наличием поляризации на границе металл—электролит. По своей природе поляризация, а следовательно, и сопротивление протеканию тока возрастает с увеличением плотности тока. Чем больше увеличивается поляризация с изменением плотности тока, тем относительно большее сопротивление протеканию тока оказывают наиболее нагруженные участки катода. Это приводит к перераспределению тока, который отводится от более нагруженных участков (ближайших к аноду) и сосредоточивается на менее нагруженных участках катода (более удаленных от анода), т. е. к получению более равномерного распределения тока и металла.

Свойство электролита давать равномерные покрытия называется *рассеивающей способностью*.

§ 2. Теория рассеивающей способности электролитов

Детальное изучение рассеивающей способности было проведено Херингом и Блюмом, которые установили математическую зависимость между рассеивающей способностью электролита, его электропроводностью и поляризацией. Несмотря на ряд выявленных в последние годы недостатков, положения Херинга и Блюма заслуживают внимания.

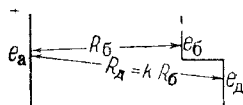


Рис. 64. Схема, иллюстрирующая распределение тока и металла между плоским анодом и ступенчатым катодом.

Для выяснения факторов, влияющих на распределение тока и металла, была предложена следующая схема (рис. 64). Если плоский анод и ступенчатый катод имеют достаточно большое сечение и электрическим сопротивлением в металле можно пренебречь, то при электролизе между любой точкой анода и любой точкой катода падение напряжения будет одинаковым. Если, кроме

того, поляризация металла в данном электролите ничтожна, то силы токов, приходящихся при электролизе на единицу поверхности ближнего и дальнего участков катода, будут обратны

пропорциональны их расстояниям от анода. Если выход по току в рассматриваемом электролите равен теоретическому, то толщина осадков на ближнем и дальнем участках будет обратно пропорциональна расстояниям. Такое распределение толщины осадков было названо Херингом и Блюмом первичным.

В действительности, наличие поляризации изменяет распределение металла по поверхности катода. По предложению Херинга и Блюма, отклонение действительного распределения металла от первичного, выраженное в процентах, и является мерой рассеивающей способности электролита.

Если обозначить, как показано на рис. 64, отношение расстояний через k , а силы токов, приходящиеся на единицу площадей ближнего и дальнего участков, через $I_б$ и $I_д$ и если предположить, что металл выделяется с теоретическим выходом по току, то математическое выражение для рассеивающей способности T (%) в формулировке Херинга и Блюма будет:

$$T = \frac{k - \frac{I_б}{I_д}}{k} \cdot 100 \quad (X-1)$$

В том случае, если поляризация ничтожна и не оказывает влияния на распределение токов, отношение их будет зависеть только от расстояний, т. е. в этом частном случае $\frac{I_б}{I_д} = k$. Тогда величина рассеивающей способности T окажется равной нулю, так как Херинг и Блюм понимают под рассеивающей способностью отклонение действительного распределения металла от первичного.

Зависимость рассеивающей способности от поляризации и электропроводности основывается на указанных выше соображениях о равенстве падения напряжения между любыми участками анода и катода. На этом основании можно написать

$$e_a + E_б - [e_б] = e_a + [E_д] - e_d$$

где e_a , $e_б$ и e_d — потенциалы анода и равноудаленных участков катода; падение напряжения в электролите для тех же участков $E_б$ и $E_д$.

Преобразуя $E_б$ и $E_д$ и сокращая e_a , получаем:

$$I_б \cdot R_б - e_б = I_д R_д - e_d$$

или

$$I_б R_б - e_б = I_д \cdot k R_б - e_d$$

Поделив обе части уравнения на $I_д \cdot R_б$, получаем:

$$\frac{I_б}{I_д} = k - \frac{e_d - e_б}{I_д R_б}$$

Пользуясь равенством $E_d = I_d k R_6$, приводим уравнение к следующему виду:

$$\frac{I_6}{I_d} = k - \frac{k(e_d - e_6)}{E_d}$$

Полученное значение для $\frac{I_6}{I_d}$ подставляем в основное уравнение (X-1). Тогда

$$T = \frac{k - k + \frac{k(e_d - e_6)}{E_d}}{k} \cdot 100$$

или

$$T = \frac{e_d - e_6}{E_d} \cdot 100 \quad (X-2)$$

Таким образом, рассеивающая способность увеличивается с ростом поляризации катода и электропроводности раствора. Для проверки выведенной формулы был проведен опыт электролиза подкисленного раствора медного купороса при отношении расстояний $k=5$. Вес осадка на ближнем участке был равен 2,063 г, на дальнем—0,456 г. Потенциалы и падение напряжения в электролите были: $e_6=0,210$ в, $e_d=0,283$ в, $E_d=0,800$ в. Подсчитываем значение T на основе привеса осадков:

$$T = \frac{5 - \frac{2,063}{0,456}}{5} \cdot 100 = 9,5\%$$

По данным баланса напряжения:

$$T = \frac{0,283 - 0,210}{0,800} \cdot 100 = 9,1\%$$

Совпадение следует признать вполне удовлетворительным. Приведенный вывод выполнен в предположении одинаковых выходов по току на разных участках катода. Такое допущение приемлемо при электролизе раствора медного купороса, где выход по току практически не меняется с изменением плотности тока. В зависимости от характера изменений выхода по току с ростом плотности тока влияние этого фактора на рассеивающую способность будет различным. Благоприятным в этом отношении является падение выхода по току с ростом плотности тока. Из рис. 64 видно, что в этом случае эффективность повышения плотности тока на ближнем участке будет соответствовать уменьшению выхода по току. Наоборот, для дальнего участка пониженная плотность тока компенсируется повышенным выходом по току. Такое явление характерно для цинкисных электролитов.

Помимо благоприятного для рассеивающей способности характера изменения выхода по току в зависимости от плотности тока цианистые электролиты характеризуются значительной поляризуемостью катода*. Совокупность этих факторов определяет очень высокую рассеивающую способность. Обратное положение имеет место в обычных электролитах для хромирования. Поляризуемость катода в этих электролитах невелика, а выход по току с повышением катодной плотности тока растет. Поэтому хромовые электролиты отличаются плохой рассеивающей способностью.

Когда выход по току меняется с изменением плотности тока, рассеивающую способность определяют по следующему уравнению

$$T = \left[1 - \frac{\eta_6}{\eta_d} \left(1 - \frac{e_d - e_6}{E_d} \right) \right] 100 \quad (\text{X-3})$$

где η_6 и η_d — выходы по току на ближнем и дальнем участках катода.

Если η_6 и η_d одинаковы, то уравнение (X-3) превращается в уравнение (X-2).

Итак, основными факторами, влияющими на рассеивающую способность, являются электропроводность электролита, поляризуемость катода и характер изменения выхода по току при изменении катодной плотности тока.

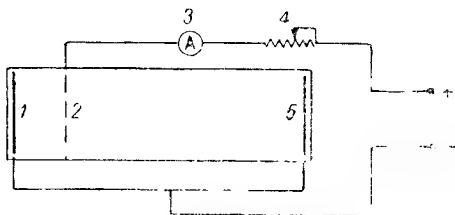


Рис. 65. Ячейка Херинга и Блюма для определения рассеивающей способности:

1 — ближний катод; 2 — анод; 3 — амперметр; 4 — реостат; 5 — дальний катод.

Для экспериментального определения рассеивающей способности Херинг и Блюм предложили прямоугольный электролизер с двумя параллельно включенными неподвижными катодами и сетчатым или перфорированным анодом между ними (рис. 65). Отношение расстояний анода от катодов равняется коэффициенту k . В опытах Херинга и Блюма $k=5$.

Перед началом опыта и по окончании его катоды взвешивают и определяют привес. Если выход по току составляет 100%, то

* Под поляризуемостью понимают производную поляризации по плотности тока $\frac{d\eta}{dD_k}$, полученную из уравнения для поляризационной кривой вида

$$\eta = i(D_k) + a$$

где η — катодная поляризация;

D_k — плотность тока, $a/\partial m^2$;

a — постоянная величина.

отношение I_6 к I_d пропорционально весам осадков, и можно написать:

$$T = \frac{k - \frac{M_6}{M_d}}{k} \cdot 100$$

где M_6 и M_d —привес разнорасстоянных катодов.

Если же выход металла меньше 100% и меняется с изменением плотности тока, то для перехода от распределения тока к распределению металла нужно вводить поправочный коэффициент, равный соответствующему отношению выходов по току.

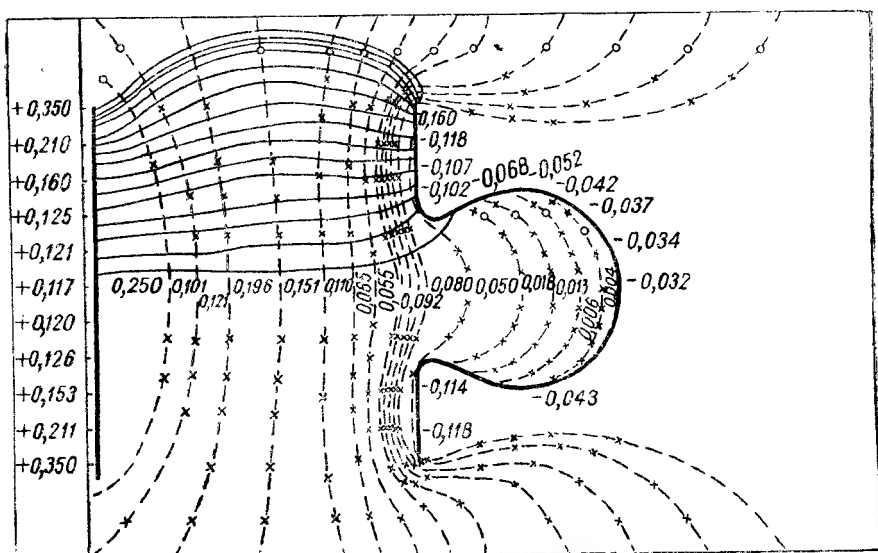


Рис. 66. Распределение эквипотенциальных линий (равных потенциалов) в электролите и значений потенциалов на поверхности электродов при расстоянии между ними 9,3 см.

Математические выражения для определения рассеивающей способности и методы ее экспериментального определения, предложенные Херингом и Блюмом, имеют существенные недостатки. Во-первых, числовое значение рассеивающей способности для одного и того же электролита связано с геометрическими параметрами прибора и зависит от силы тока, при которой проводится измерение. Воспроизводятся только те результаты, которые получаются в ваннах одних и тех же размеров при одинаковом отношении межэлектродных расстояний. Во-вторых, Херинг и Блюм не учитывали характер электрических полей.

В приборе для экспериментального определения рассеивающей способности линии тока распространяются параллельным пучком. В действительности, в электрическом поле большая часть линий идет криволинейно. Например, распределение силовых

линий в медном кислом электролите по данным Н. П. Федотьева и А. И. Евстюхина происходит так, как представлено на рис. 66.

При проведении этих опытов применялся плоский анод и подковообразный катод, обратные стороны которых изолировались. Из рис. 66 видно, что края электродов являются такими участками, на которые приходится большее число линий тока по сравнению с другими участками электродов. Это объясняется тем, что сечение электролита больше площади электродов и ток может подходить к краям электродов вне межэлектродного пространства. Таким образом, на краях электродов плотность тока больше, чем на центральных участках, а это приводит к тому, что толщина осадка по краям является наибольшей (так называемый краевой эффект). Еще более неравномерное распределение плотности тока наблюдается на внутреннем участке профилированного катода.

В последние годы появилось много работ по изучению распределения тока на поверхности электрода методом построения электрического поля.

Исходя из положений теории подобия, Н. П. Гнусин получил критериальное уравнение, в котором влияние многочисленных факторов на характер распределения тока на электродах сведено к влиянию основных факторов. Это критериальное уравнение в общем виде может быть написано следующим образом

$$\theta = F \left(\frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \dots, \frac{l_n}{l_0}, \frac{\alpha_k}{\rho l_0}, \frac{\alpha_a}{\rho l_0} \right)$$

где θ — показатель равномерности распределения тока;
 $l_0, l_1, l_2, \dots, l_n$ — геометрические параметры, характеризующие форму и размеры электролизера;

α_k — поляризуемость катода;

α_a — поляризуемость анода;

ρ — удельное сопротивление электролита.

Из критериального уравнения вытекает, что определяющими факторами являются геометрические параметры электролизера, поляризуемость и величина удельного сопротивления электролита.

Сравнивая электролизеры, различные по размерам, но одинаковые по форме, для которых $\frac{l_1}{l_0} = \text{const}$, $\frac{l_2}{l_0} = \text{const} \dots \frac{l_n}{l_0} = \text{const}$, получим, что

$$\theta = f_1 \left(\frac{\alpha_k}{\rho l_0}, \frac{\alpha_a}{\rho l_0} \right)$$

Поскольку влияние анодной поляризуемости практически ничтожно, то ею можно пренебречь. Тогда

$$\theta = f_2 \left(\frac{\alpha_k}{\rho l_0} \right)$$

Так как катодная поляризуемость при различных плотностях тока является непостоянной величиной, то приходится применять усредненное значение поляризуемости $\alpha_{\text{ксред}}$. Приняв это допущение, будем иметь:

$$\theta = f_3 \left(\frac{\alpha_{\text{ксред}}}{\rho l_0} \right)$$

Наконец, если принять, что электролитические ячейки одинаковы не только по форме, но и по размерам, то получим:

$$\theta = f_4 \left(\frac{\alpha_{\text{ксред}}}{\rho} \right)$$

Обозначим это отношение через R_i , тогда наше уравнение примет вид:

$$\theta = f(R_i)^*$$

Теоретический расчет и проверка опытами показывают, что тот из двух или нескольких электролитов в ваннах любых, по одинаковым форм и размеров даст более равномерное распределение тока на катоде, у которого отношение $\frac{\alpha_{\text{ксред}}}{\rho}$ будет наибольшим.

Отсюда следует, что величина R_i может быть использована как мера рассеивающей способности электролитов по току. Объективность этой меры обуславливается тем, что она не связана ни с какими формами и размерами электролизеров, так как не включает в себя ни одного геометрического параметра.

Равномерность распределения металла на катоде при электролизе, как уже отмечалось, зависит не только от равномерности распределения тока, но и от характера изменения выхода металла по току от плотности тока.

Между распределением металла и фактическим распределением тока существует следующая зависимость:

$$\theta_M = \frac{I_6}{I_d} \cdot \frac{\eta_6}{\eta_d}$$

Заменяв отношение токов через показатель равномерности распределения тока θ , будем иметь в окончательной форме:

$$\theta_M = \theta \cdot \frac{\eta_6}{\eta_d}$$

Из этой формулы следует, что распределение металла при прочих равных условиях будет зависеть от равномерности распределения тока и от соотношения выходов по току для рассматриваемого случая.

* При сравнении окончательных уравнений Херинга и Блума с Гаусса видно, что между ними нет принципиальных противоречий.

Необходимость учитывать изменение выхода по току делает невозможным использование объективного критерия, предложенного Н. П. Гнусиным для оценки равномерности распределения металла у значительного числа электролитов.

§ 3. Влияние различных факторов на равномерность осадков

Изменение формы электролизера и электродов означает изменение одного или нескольких геометрических параметров. На основании исследований В. П. Машовца и Г. В. Форсблома можно сделать вывод, что увеличение какого-либо линейного размера электролизера может в одних условиях сделать распределение тока менее равномерным, а в других—более равномерным. Предсказать заранее влияние того или иного геометрического фактора не представляется возможным.

Влияние поляризуемости анода на характер изменения распределения тока на катоде довольно сложно.

Исследования В. П. Машовца и Г. В. Форсблома показывают, что если плотности тока вдоль электродов возрастают или убывают в разных направлениях (рис. 67,а), увеличение поляризуемости анода приводит к ухудшению катодного распределения тока. Если же плотности токов вдоль катода и анода в сопряженных (связанных общей линией тока) участках растут или убывают в одном направлении (рис. 67,б), то увеличение поляризуемости анода делает распределение тока на катоде более равномерным. Однако эффект влияния поляризуемости анода на катодное распределение тока очень мал; это подтверждается как специальными измерениями, так и практикой. Например, замена оловянных анодов стальными в щелочных стannатных электролитах, медных анодов свинцовыми в медном кислом электролите или золотых анодов платиновыми в электролитах для золочения не оказывает заметного влияния на равномерность распределения тока.

Знание факторов, определяющих величину рассеивающей способности, облегчает подбор электролитов и режимов работы, обеспечивающих наилучшее распределение металлов.

С этой точки зрения полезным является применение электролитов, содержащих комплексные соединения. Для простых электролитов следует применять добавки поверхностно-активных веществ. Если выход по току мало изменяется с увеличением плотности тока, то выгоднее работать с невысокими плотностями тока, так как при этом поляризуемость катода выше.

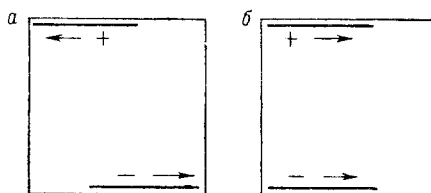


Рис. 67. Влияние анодной поляризуемости на катодное распределение тока:

а—плотности токов на электродах меняются в разных направлениях; б—плотности токов меняются в одинаковых направлениях.

Улучшения рассеивающей способности можно достигнуть введением добавок, повышающих электропроводность. В некоторых случаях не представляется возможным подобрать условия, обеспечивающие хорошую рассеивающую способность; тогда применяют следующие специальные приспособления:

1) добавочные аноды (например, при покрытии внутренней поверхности труб);

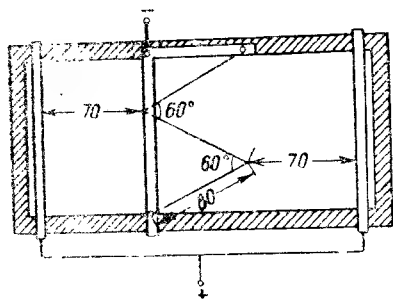


Рис. 68. Схема Н. Т. Кудрявцева и А. А. Никифоровой для сравнительной оценки покрытий на равномерность по толщине.

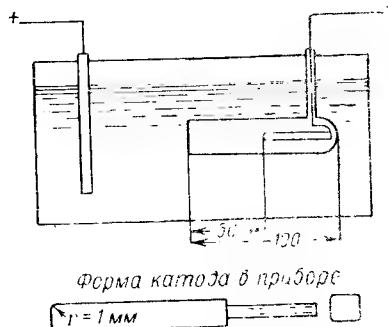


Рис. 69. Схема прибора Одеина для определения рассеивающей способности.

2) добавочные катоды (в форме проволочных рамок и иных устройств), препятствующие концентрации линий тока на краях плоских деталей;

3) экраны из непроводящих материалов, затрудняющие прохождение тока к отдельным участкам детали.

§ 4. Опытное измерение рассеивающей способности электролитов

Для опытного измерения рассеивающей способности электролитов применяется ряд способов, кроме предложенного Херингом и Блюмом.

Для определения рассеивающей способности Н. Т. Кудрявцевым и А. А. Никифоровой предложена ванна, катодом в которой служит тонкая металлическая пластина, согнутая в двух местах под углом в 60° (рис. 68). Катод помещается между двумя анодами на одинаковом расстоянии. После проведения электролиза катод разрезается по вершинам углов на 3 равные части, каждая из которых исследуется на толщину. Измерение производится по средней линии каждой грани. О характере распределения металла судят по ходу кривых, выражающих зависимости между толщинами покрытий и расстоянием от края грани катода. Авторы предлагают считать за меру рассеивающей способности отношение толщины покрытия на крайних участках отдельных граней,

выраженное в процентах от величины идеальной рассеивающей способности, т. е. такой, при которой получают покрытия одинаковой толщины на ближнем и дальнем участках углового катода.

Интересная конструкция ванны была разработана С. С. Олениным (рис. 69). В этой ванне катод, представляющий собой стержень прямоугольного сечения, помещается в непроводящий ток цилиндр с одним открытым концом. Цилиндр снабжен отростком, через который с помощью проволоки обеспечивается присоединение катода к отрицательному полюсу источника тока. Помещение катода в экранирующий цилиндр делает распределение тока на нем не зависящим от размеров анодов и их расстояний от открытого конца цилиндра.

О характере распределения металла судят по форме кривых зависимости толщины слоя металла от расстояния на катоде, измеряемого от его переднего края.

Молером была разработана конструкция так называемой «щелевой ванны». Катодное пространство в ванне отделяется от анодного с помощью перегородки, образующей щель с одной из боковых стенок ванны. Распределение тока и металла на катоде в таких ваннах практически не зависит не только от материала, но и от формы и расположения анода. Здесь щель является анодом. Действительный же анод, находящийся в анодном пространстве, лишь обеспечивает подвод тока. Преимущество щелевого анода состоит в том, что он ведет себя как неполяризующийся электрод, работа которого не связана с различными концентрационными изменениями, благодаря чему устраняется влияние анодных процессов на электроосаждение металла.

Во всех приведенных случаях получаемые результаты зависят от условий опыта, поэтому полученные данные можно сравнивать лишь в случае применения одинаковых способов и при определенных условиях проведения испытаний.

В. А. Суходским предложен графический метод изучения распределения тока, основанный на исследовании поляризации электродов и развитый в последние годы В. П. Машовцем и Г. В. Форсбломом.

Глава XI

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

§ 1. Механическая обработка

Основными способами механической подготовки изделий перед покрытием являются шлифование и полирование, пескоструйная очистка и крацевание. При шлифовании с поверхности изделия удаляются окалина, заусеницы, риски, раковины и другие неровности. Его осуществляют на специальных шлифоваль-

но-полировальных станках с помощью абразивных кругов. Круги применяются двух типов: круги (твердые), состоящие из зерен абразивного материала на цементирующей связке, и круги (эластичные), состоящие из эластичного материала, на шлифующую поверхность которых наклеиваются абразивные зерна. Твердые круги изготовляют из зерен искусственных абразивов: карборунда (SiC), корунда (Al_2O_3) или природного наждака ($60 \div 70\%$ Al_2O_3 и $30 \div 40\%$ окиси железа). Связкой для абразивных зерен служит обычно огнеупорная глина, жидкое стекло, бакелит, каучук. Эти круги применяются главным образом для обдирки и снятия заусениц. Эластичные круги изготовляют из войлока, фетра или бязи (рис. 70). Зерна абразива на рабочей поверхности круга закрепляют столярным клеем.

В соответствии с ГОСТ 3647—47 абразивные материалы разделяются на три группы: шлифовальные зерна ($150-2300 \text{ мк}$),

шлифовальные порошки ($20-150 \text{ мк}$) и микропорошки ($3,5-20 \text{ мк}$). Выбор зернистости абразива определяется характером обрабатываемой поверхности и материалом изделия. Наиболее крупные зерна абразива предназначаются для грубой шлифовки. Для сглаживания поверхности применяют круги с мелкими зернами.

Обычно шлифование осуществляют в несколько приемов: сначала кругами с крупными зернами,

а затем кругами с мелкими зернами. Количество переходов должно быть тем больше, чем грубее поверхность изделий, поступающих на обработку.

Полирование производится на таких же станках, как и шлифование. Цель этого процесса—удаление мельчайших неровностей с поверхности изделия и придание ей зеркального блеска. Полирование осуществляют с помощью эластичных кругов, на рабочую поверхность которых наносится слой полировочной пасты. Состав паст разнообразен. Они содержат в качестве абразивных материалов окись железа (крокус), окись хрома, окись алюминия и другие соединения, а связующими веществами служат стеарин, парафин, олеиновая кислота, техническое сало и церезин.

Название полировочной пасты зависит от абразивного мате-

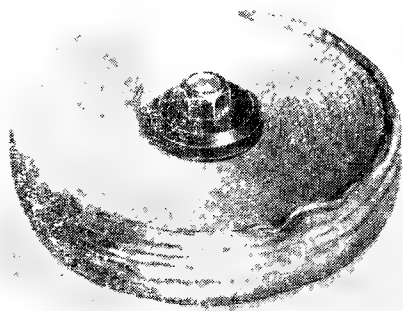


Рис. 70. Эластичные круги для шлифования и полирования.

риала, входящего в ее состав. Так, хромовая паста имеет следующий состав (в вес. %):

Оксид хрома	80
Стеарин	15
Олеиновая кислота	5

Хромовую пасту применяют для полировки углеродистой и нержавеющей сталей и хрома.

Состав крокусной пасты следующий (в вес. %):

Оксид железа	73,0
Стеарин	18,6
Олеиновая кислота	1,0
Церезин	2,0
Парафин	5,4

Эту пасту используют для полировки стали, никеля, меди и ее сплавов и цинковых сплавов.

Известковая паста имеет следующий состав (в вес. %):

Венская известь	71,8
Церезин	1,5
Стеарин	23,0
Техническое сало	1,5
Скипидар	2,2

Известковую пасту применяют для полировки латуни, никеля, алюминия, серебра и золота.

Для полировки никеля, меди и ее сплавов используют также алюминиевую пасту, которая имеет следующий состав (в вес. %):

Оксид алюминия	65,0
Техническое сало	8,0
Стеарин	10,0
Церезин	14,5
Скипидар	2,5

При шлифовании и полировании выделяется много пыли; во избежание тяжелых заболеваний дыхательных путей и поражения глаз у полировально-шлифовальных станков необходимо устройство защитных кожухов и надежной местной вентиляции.

Шлифование и полирование мелких изделий может производиться во вращающихся барабанах. Такую обработку изделий называют *галтовкой*. Для ускорения галтовки в барабан добавляют абразивные материалы: наждак, корунд, кварц, стекло. Более тонкая отделка поверхности мелких изделий достигается путем замены грубых абразивов стальными шариками, опилками и т. д.

Весьма часто применяется *крацевание*—процесс обработки поверхности металлических изделий щетками, изготовленными из стальной или латуинной проволоки (рис. 71). С помощью крацевания удаляются заусеницы, окислы и др. Кроме того, крацевание применяют для улучшения качества покрытий—придания поверхности однородного оттенка и уменьшения пористости.

В некоторых случаях для очистки поверхности изделий (отливок, поковок) применяют пескоструйную и дробеструйную обработку. При такой обработке песок или дробь, ударяясь о поверхность металла, сбивает окалину и другие загрязнения,

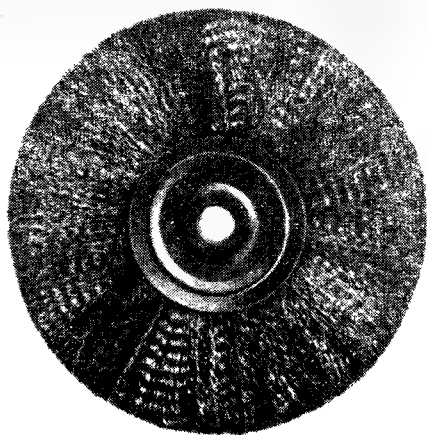


Рис. 71. Круглые щетки для крацевания.

но в результате обработки поверхность изделия становится шероховатой. В последнее время стали применять гидropескоструйную очистку, осуществляемую суспензией кварцевого песка с водой.

§ 2. Химическое и электрохимическое полирование

Сравнительно новыми способами подготовки поверхности металлов являются химическое и электрохимическое полирование. Механизм обоих процессов имеет много общего. В обоих случаях в процессе полирования на металле образуется тонкая окисная пленка, которая затрудняет растравливание металла под действием раствора. Толщина окисной пленки меньше на микровыступах поверхности и больше в микровпадинах. Кроме того, в микровпадинах удерживается вязкий слой продуктов реакции металла с раствором. Все это приводит к тому, что микровыступы растворяются быстрее, чем микровпадины, и, следовательно, происходит сглаживание неровностей на поверхности металла.

Электрохимическое и химическое полирование имеет ряд преимуществ по сравнению с механическим. К ним относится снижение трудоемкости операций, высокая эффективность и производительность процесса. Химическое полирование в отличие от

электрохимического не получило еще широкого применения в промышленности, так как с его помощью не удастся достигнуть интенсивного блеска. Однако в тех случаях, где механическая полировка затруднена, а поверхность изделий не требует зеркального блеска (изделия из цветных металлов сложной формы и малых размеров), следует отдать предпочтение химическому полированию. Для углеродистой стали с содержанием углерода $C > 0,5\%$ можно применять при комнатной температуре раствор, содержащий в 1 л: 500 г хромовой кислоты и 150 мл серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$).

Для химического полирования меди и латуни рекомендуется раствор (в объемн. %):

H_3PO_4	(плотность	$1,7 \text{ г/см}^3$)		40
HNO_3	»	1,4	»	20
CH_3COOH	»	1,05	»	40
HCl	»	1,19	»	0,01

Температура $20-60^\circ$. Продолжительность процесса $0,5-1,0$ мин.

Химическое полирование алюминия можно вести в растворе (в г):

NaOH		300—600
NaNO_3		300—500
NaNO_2		200—300
Na_3PO_4		100—300
Вода		100—300

Температура $120-140^\circ$. Продолжительность процесса $0,5-2$ мин.

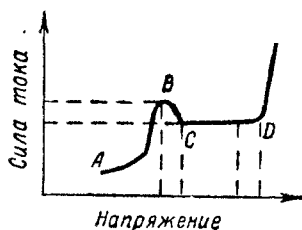
Возможность полировки поверхности изделий путем анодной обработки в соответствующих электролитах установлена Е. И. Шпитальским в 1910 г., однако промышленное применение электрополировка получила лишь в последнее время.

При электрохимической полировке решающее значение имеет величина анодной поляризации, о которой можно судить по кривым зависимости анодной плотности тока от напряжения (рис. 72).

Жаке дает следующую характеристику явлений, происходящих на различных участках кривой ток—напряжение. Участок кривой AB соответствует нормальному растворению анода с теоретическим выходом по току. Скорость диффузии продуктов анодного растворения в этой области больше, чем скорость растворения, причем разница между ними уменьшается по мере приближения к точке B . На участке BC скорость растворения становится больше скорости диффузии, что приводит к накоплению продуктов анодного растворения на поверхности анода. Результатом этого является повышение сопротивления и падение силы тока. В дальнейшем (участок CD) напряжение возрастает, а сила тока

остается практически постоянной. На аноде устанавливается состояние, близкое к насыщению анодного слоя. Дальнейшее повышение напряжения приводит к увеличению силы тока и сопровождается выделением кислорода. Сглаживание поверхности анода происходит на горизонтальном участке кривой и после второго перегиба *D*.

Н. П. Федотьев и С. Я. Грилихес отмечают, что сглаживание анода не всегда сопровождается повышением блеска поверхности.



Так, например, сглаживание поверхности анода без изменения оптических свойств поверхности может происходить при наличии вязкой пленки прианодного слоя электролита, обогащенной солями растворяющегося металла в отсутствие анодной пассивации. Для получения блеска при электрополировании необходимо образование на металле пассивной окисной пленки. Улучшение оптических свойств поверхности металла связано в этом случае как с ограничением травящего действия электро-

Рис. 72. Кривая «ток — напряжение» при электрополировании.

лита, так и с выглаживанием мельчайших микронеровностей, размеры которых соизмеримы с толщиной окисной пленки.

Для электрохимического полирования предложено большое количество различных электролитов. Наибольшее распространение получили растворы, содержащие H_3PO_4 , H_2SO_4 и CrO_3 .

В табл. 23 приведены составы электролитов для полирования углеродистых, низколегированных и нержавеющей сталей, никеля, латуни и алюминия.

ТАБЛИЦА 23

Состав электролитов для электрополирования (в вес. %)

Полируемый металл	Углеродистые стали, никель	Нержавеющие стали	Алюминий	Медь, латунь
Состав электролита				
H_3PO_4	65	40	43	74
H_2SO_4	15	40	43	—
CrO_3	6	3	3	6
H_2O	4	17	11	20

* Электрополирование никеля часто проводят в двухкомпонентных электролитах (серно-ро-форном и сернохромовом), а также и в одной серной кислоте плотностью 1,6 г/см³.

Режим полирования: анодная плотность тока 30–50 а/дм², температура раствора 20–40° для Ni и Cu, и 70–80° для Fe и Al. Продолжительность полирования от 2 до 10 мин. Материалом катода служит свинец.

Необходимо указать, что не во всех случаях возможна и целесообразна замена механической полировки электрохимической. Так, интенсивность сглаживания поверхности при электрополировании сравнительно невелика, поэтому этот процесс целесообразно использовать для изделий с чистой поверхностью 8—9 классов. Зеркальный блеск удается получить на сравнительно небольших изделиях, причем плоские поверхности полируются значительно хуже, чем изделия сложной конфигурации. Однако в ряде случаев замена механического полирования электрохимическим имеет ряд преимуществ. Такая замена дает возможность повысить производительность и улучшить санитарно-гигиенические условия труда на отделочных операциях. Электрополирование нашло применение при обработке деталей мотоциклов и велосипедов, в инструментальном деле, при изготовлении медицинской аппаратуры, в текстильном машиностроении и в ряде других отраслей промышленности. Следует указать, что в ряде случаев электрохимическое полирование используется в качестве заключительной операции после электроосаждения (глянцовка гальванических покрытий).

§ 3. Обезжиривание

Поверхность металла весьма часто бывает покрыта пленкой жира или смазочного масла. Эта пленка появляется в результате предшествующей обработки с применением жиров и масел, а также от прикосновения рук. Такая пленка не смачивается электролитом и препятствует осаждению металла. Поэтому все изделия перед гальваническим покрытием подвергаются обезжириванию.

При обезжиривании различают два вида загрязнений: жиры и минеральные масла. Жиры могут быть растительного или животного происхождения и представляют собой глицериды высокомолекулярных кислот (стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и др.). Животные и растительные жиры хорошо омыляются, т. е. реагируют со щелочами, образуя растворимые в воде мыла. Минеральные масла состоят из смеси углеводородов (парафин, вазелин, соляровое масло и т. п.). Эти масла не реагируют со щелочами и поэтому называются неомыляемыми.

Обезжиривание производят в органических растворителях и в щелочных растворах. В качестве органических растворителей можно применять: бензин, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, дихлорэтан, трихлорэтилен и др. Наиболее дешевым растворителем является бензин, но работа с ним связана с опасностью пожара и взрыва. Хлоропроизводные—дихлорэтан, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод—не горючие.

Общим недостатком органических растворителей является их токсичность, поэтому работа с ними должна производиться на рабочих местах, оборудованных достаточно мощной вентиляцией, а в ряде случаев в герметических установках. При при-

менении легко воспламеняющихся органических растворителей (бензин) обезжиривание производят погружением в них изделий с последующей протиркой волосатыми щетками.

В случае использования негорючих органических растворителей лучше всего применять обезжиривание в конденсирующих парах. Для этого используют специальные аппараты закрытого типа. Изделия, помещенные в этот аппарат, входят в соприкосновение с парами растворителя, которые конденсируются на их поверхности и растворяют жиры и масла. Образующаяся жидкость стекает в нижнюю часть аппарата. В современных аппаратах предусматривается непрерывная циркуляция и очистка растворителя. Обезжиривание в растворителях является предварительной операцией; полное удаление жировой пленки ведется в щелочных растворах.

Обезжиривание щелочами основано на том, что жиры омыляются горячим щелочным раствором, а минеральные масла образуют эмульсии и благодаря этому относительно легко отделяются от поверхности изделий. Например:



В результате реакции получаются натриевая соль стеариновой кислоты (мыло) и глицерин, растворимые в воде. Образование эмульсий связано с изменением поверхностного натяжения на границе раздела металла, масла и щелочного раствора. По этой причине при погружении металлического изделия в щелочной раствор сплошная пленка масла на нем разрывается, и происходит собирание масла в отдельные капли. Последние при определенных условиях отрываются от металла и образуют эмульсию.

Для облегчения эмульгирования к щелочному раствору добавляют поверхностно-активные вещества или эмульгаторы. В качестве эмульгаторов используются жидкое стекло, мыло, «контакт Петрова», добавки ОП-7 или ОП-10 (полиэтиленгликолевый эфир) и др.

Для обезжиривания черных металлов, а также меди и ее сплавов, применяют растворы едкого натра или едкого кали с концентрацией не более 100 г/л, так как при слишком высоких концентрациях щелочи эмульсия получается неустойчивой. При обезжиривании цинка, алюминия, свинца, олова и их сплавов применяют соли, гидролизующиеся с образованием щелочи, например соду, тринатрийфосфат. Щелочность таких растворов обычно находится в пределах $pH=9-11$. Обезжиривание производят в растворах, нагретых до 70—90°. Продолжительность обезжиривания в зависимости от степени загрязнения и свойств металла колеблется от долей минуты до полчаса.

Весьма широко применяется электрохимическое обезжиривание. Для электрохимического обезжиривания используют те же

щелочные растворы, что и при химическом обезжиривании, но с меньшей концентрацией компонентов.

Механизм процесса электрохимического обезжиривания сводится к уменьшению смачиваемости маслом поляризованной поверхности, кроме того, эмульгирование масел и жиров облегчается выделяющимися пузырьками газов (водорода или кислорода).

Электрохимическое обезжиривание можно вести на катоде или на аноде. При катодном обезжиривании стальных изделий выделяющийся водород может растворяться в металле и вызвать повышение его хрупкости, а также вздутие и отслаивание покрытий, поэтому предпочитают вести комбинированную обработку— сначала на катоде, а затем на аноде. В некоторых случаях применяют только анодное обезжиривание. При электрохимическом способе сокращается длительность операции, но требуются дополнительные расходы на оборудование. Для деталей с глубоким рельефом этот способ дает худшие результаты (неравномерная плотность тока).

ТАБЛИЦА 24

Состав растворов и режим работы при обезжиривании

Обезжириваемый металл	Состав раствора, г/л						Температура, °С	Плотность тока, а/дм ²	Продолжительность, проц.са. мин.
	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₃ PO ₄	Na ₂ SiO ₃	ОП-7 или ОП-10	контакт Петрова			
Химическое обезжиривание									
Черные металлы	100	30—50	—	5—10	—	—	70—90	—	10—30
Медь и ее сплавы	40—50	10—50	30—40	—	—	15—20	70—90	—	10—30
Алюминий, цинк, свинец	—	20—25	20—25	—	5—10	—	70—90	—	5
Электрохимическое обезжиривание									
Черные металлы	40—50	60—70	10—15	3—5	—	—	70—90	5—10	5—10
Медь и ее сплавы	30—40	20—30	50—60	8—10	—	—	70—90	3—8	5—10
Алюминий, цинк, свинец	—	40—50	30—40	3—5	—	—	70—90	3—5	0,5

В табл. 24 приведены данные о составах растворов и режимах работы при обезжиривании.

Обезжиривание мелких изделий из черных металлов можно вести в железных барабанах, сочетая этот процесс с галтовкой.

Значительный интерес представляет применение ультразвука для очистки изделий. Ультразвуковой метод очистки изделий основан на генерировании колебаний высокой частоты и передаче их жидкости. Наиболее ответственной частью ультразвуковой

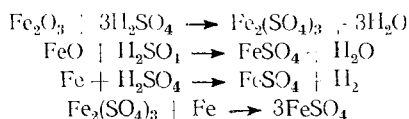
установки является генератор электрических колебаний. Для этой цели в промышленности используют ламповые генераторы с диапазоном частот 6,5—100 кГц.

В качестве вибраторов могут применяться пакеты никелевых пластин толщиной 0,1 мм. При пропускании переменного тока по наружной обмотке вибраторов пластинки начинают одновременно колебаться, передавая жидкости то растягивающее, то сжимающее усилие. В результате этих усилий и происходит отделение от поверхности изделий загрязняющих их веществ. Обработка изделий с помощью ультразвука производится в специальной ванне, в которую помещается вибратор. Изделие погружается в раствор (органический растворитель или щелочной раствор) и подвергается действию ультразвуковых колебаний. Применение ультразвука ускоряет процесс обезжиривания и позволяет производить очистку изделий со сложной конфигурацией (приборостроение, производство медицинских инструментов). Ультразвуковая очистка весьма эффективна также при обработке очень мелких изделий, например, при изготовлении деталей для часов.

§ 4. Травление и декапирование

Операция травления обычно следует за обезжириванием и производится с целью удаления с поверхности металла окислов. Слой окалины на малоуглеродистом железе в зависимости от условий ее образования имеет толщину в пределах 0,01—0,05 мм.

В состав окалины входит 85—95% FeO, 10—15% Fe₃O₄ и 0,5—2% Fe₂O₃. Анализ ржавчины на железнодорожных рельсах показал содержание 14% H₂O, 2% FeO и 84% Fe₂O₃. При химическом травлении черных металлов в основном применяют серную и соляную кислоты. Если поверхность металла, погруженного в кислоту, покрыта окалиной или ржавчиной, одновременно идут два процесса: растворение металла и растворение ржавчины. При травлении в серной кислоте протекают следующие процессы:



Время полного удаления ржавчины зависит от концентрации и свойств кислоты. В соляной кислоте при концентрации 10% и выше скорость растворения ржавчины больше, чем в серной кислоте. Растворение ржавчины в растворах серной кислоты протекает особенно интенсивно при концентрации 20—30% и заметно убывает при увеличении и уменьшении концентрации.

Механизм удаления окалины при травлении в растворах серной кислоты состоит в значительной мере в отделении чешуек

окарины от поверхности металла пузырьками водорода, образующимися при растворении металла, так как растворение окислов железа в серной кислоте протекает медленнее, чем растворение металла. При травлении без ингибиторов ⁴, всего количества H_2SO_4 расходуется на растворение металла, находящегося под окариной. При травлении металлов в растворах соляной кислоты механический фактор травления имеет меньшее значение, так как окислы железа в соляной кислоте растворяются значительно быстрее, чем в серной.

Время травления в серной, а также в соляной кислоте, сокращается при повышении температуры раствора. Однако в практике травление ведут в растворах соляной кислоты, имеющих температуру не выше 30—40°, и в растворах серной кислоты — не выше 50—60°.

Это объясняется тем, что при высокой температуре травильного раствора повышается степень поглощения металлом водорода, что приводит к повышенной хрупкости металла и образованию пузырей или вздутий в поверхностном слое металла. Кроме того, работа с соляной кислотой при высокой температуре связана с выделением большого количества вредных газов.

Применение ингибиторов (травильных присадок) коррозии дает возможность улучшить процесс травления. Использование ингибиторов позволяет уменьшить расход кислоты и потери металла при травлении, предохранить металл от водородной хрупкости и улучшить условия труда. Защита металлов ингибиторами обуславливается их адсорбцией на поверхности металла, в результате чего повышается перенапряжение для водорода и затрудняется его выделение. С повышением температуры защитное действие ингибиторов падает. Для большинства травильных присадок температура растворов не должна превышать 25—30°. Большинство травильных присадок представляет собой дешевые технические продукты. Чаще всего это смеси органических веществ, например отходы сульфитцеллюлозного производства и др.

Весьма эффективными ингибиторами в растворах серной кислоты являются основания хинолинового ряда (присадка ЧМ), тиомочевина, тиодигликоль, α- и β-нафтиламин; в соляной кислоте — уротропин, ингибитор ПБ-5 (полимер бутилимина).

В табл. 25 приведены составы растворов для травления стальных изделий.

Температура травильного раствора должна быть 10—30°. Время, тр. бумое для травления, составляет от 20 мин. до 2—3 час. При химическом травлении меди и ее сплавов (латунь, бронза) применяют смеси кислот: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl . Обычно растворение осуществляют последовательно в двух растворах. Предварительное травление производится в растворе, содержащем 1 л HNO_3 (плотность 1,38 г/см³) и 10 мл HCl (плотность 1,17 г/см³), при температуре 18—25°. Изделия выдерживают в растворе до

Составы растворов для химического травления углеродистых сталей

Изделие	Серная кислота			Соляная кислота		
	H ₂ O, мл	H ₂ SO ₄ (плотностью 1,84 г/см ³), мл	ингиби- тор, г	H ₂ O, мл	HCl (плотностью 1,19 г/см ³), мл	инги- битор, г
Покрытое окалиной . . .	850	150	0,5—5*	—	—	—
Сильно пораженное ржав- чиной и не имеющее по- лированных поверхностей	850	150	3	700	300	3
Не сильно пораженное ржавчиной с полирован- ной поверхностью . . .	900	100	3	750	250	5
То же, требуется строгое сохранение размеров и полировки	—	—	—	800	200	20**

* Присадка ЧМ.

** Ингибитор ИП-5.

удаления с их поверхности слоя окислов, после чего промывают в горячей воде, высушивают на воздухе и производят глянецовое травление.

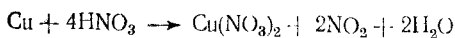
Для глянцевого травления латуни и медных стальных изделий применяют раствор состава (в л):

HNO ₃	(плотность 1,38 г/см ³)	. . .	1
H ₂ SO ₄	» 1,84 »	. . .	1
HCl	» 1,20 »	. . .	0,25

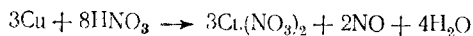
Длительность травления исчисляется секундами. Качество обработки улучшается при введении в травильный раствор голландской сажи (1—3 г/л).

Свинец травят в 5—10% растворе HNO₃; цинк и кадмий — в 5—20% растворе серной и соляной кислот. Для травления алюминия можно применять как соляную кислоту (5—10%), так и едкий натр (10—20%).

Травление цветных металлов в азотной кислоте сопровождается выделением чрезвычайно вредных для здоровья окислов азота. Так, при действии на медь концентрированной HNO₃ выделяется двуокись азота:



В более разбавленной кислоте выделяется окись азота:



Травильное отделение должно быть обеспечено надежной приточно-вытяжной вентиляцией, а травильные баки оборудуются,

кроме того, бортовым отсосом вредных газов или устанавливают в вытяжных шкафах.

Кроме химического травления, применяют для углеродистых и легированных сталей и электрохимическое травление. Оно заключается в анодной или катодной обработке изделия в электролите определенного состава при заданном режиме. Анодное травление происходит за счет электрохимического растворения металла и механического отрывания окислов от поверхности металла выделяющимся на аноде кислородом. В качестве электролита применяют растворы кислот или солей соответствующих металлов. При катодном травлении химическое действие кислот благодаря поляризации снижается, но зато увеличивается восстановление окислов металла выделяющимся на катоде водородом. Кроме того, имеет место и механический отрыв окислов от поверхности обрабатываемого изделия. Электролитом может служить раствор кислоты или соли.

Одним из преимуществ электрохимического метода травления является увеличение скорости процесса. Кроме того, уменьшается расход кислоты и улучшаются условия работы. Электрохимический способ травления позволяет обрабатывать стали различного состава, в том числе легированные, трудно поддающиеся химическому травлению.

В практике больше распространено анодное травление, так как при катодном травлении возникает опасность наводороживания металла. Однако, вследствие плохой рассеивающей способности электролитов, применяемых для анодного травления, этот способ не пригоден для обработки изделий со сложным рельефом. Для анодного травления стали применяется обычно серная кислота (200—250 г/л) и подкисленные растворы сульфата или хлорида железа. Температура электролитов 20—60°. Плотность тока от 5 до 10 а/дм². Катодами в этих случаях служат свинец, сталь.

Заключительной операцией подготовки изделий перед осаждением на них гальванических покрытий является декапирование. Это процесс удаления тонкой пленки окислов, образующихся на уже подготовленной к покрытию поверхности металла (во время транспортировки или недлительного хранения). Декапирование производится непосредственно перед погружением изделий в гальваническую ванну. Благодаря легкому протравливанию металлической поверхности обеспечивается наилучшее сцепление основного металла с гальваническим покрытием.

Для химического декапирования применяют 3—5% раствор серной или соляной кислоты. Медь и ее сплавы декапируют в 5—10% растворе серной кислоты. Очень хорошие результаты получают при декапировании меди в 3—5% растворе KCN или NaCN. Цинк и алюминий декапируются в 3—5% растворе HCl или NaOH. Продолжительность декапирования 1—5 мин.

§ 5. Общая схема подготовки поверхности изделий

Привести общую схему подготовки поверхности изделий крайне трудно, так как она зависит от начального состояния поверхности, материала деталей и вида покрытия. Как пример рассмотрим типовую схему последовательности операций для случая защитнодекоративного покрытия стальных изделий.

Если стальная деталь покрыта слоем окислы, загрязнена жирами и маслами, то может быть предложена следующая схема подготовки:

- 1) обезжиривание в органических растворителях;
- 2) обезжиривание электрохимическое или химическое;
- 3) промывка в непроточной воде;
- 4) промывка в проточной воде;
- 5) травление;
- 6) промывка в холодной воде (непроточной и проточной);
- 7) крацевание (при наличии на поверхности изделий травильного шлама);
- 8) промывка в горячей воде;
- 9) сушка;
- 10) шлифование и полирование;
- 11) обезжиривание в органических растворителях;
- 12) обезжиривание химическое или электрохимическое;
- 13) промывка в непроточной воде;
- 14) промывка в проточной воде;
- 15) декапирование;
- 16) промывка в холодной воде (непроточной и проточной);
- 17) нанесение покрытия.

От правильной организации операций предварительной подготовки зависит не только качество покрытия, но и в значительной степени его себестоимость, так как она определяется прежде всего затратами на рабочую силу и материалы.

Глава XIII

ЦИНКОВАНИЕ

§ 1. Общие сведения

Цинкование применяется для защиты черных металлов от коррозии. Осадок цинка с течением времени заметно темнеет, так как покрывается с поверхности слоем основных углекислых солей. Этим объясняется непригодность цинка в качестве декоративного покрытия. Цинк имеет более отрицательный потенциал, чем железо ($\varphi_{Zn, Zn^{2+}} = -0,76$ в), поэтому цинковое покрытие обеспечивает электрохимическую защиту черных металлов от кор-

розии. Скорость коррозии цинковых покрытий зависит от условий их эксплуатации. Так, по данным Института физической химии АН СССР, в средних широтах скорость коррозии цинкового покрытия составляет около 0,5—0,6 мк в год для сельской местности и 3,6 мк для промышленного района с атмосферой, загрязненной SO_2 , SO_3 , CO_2 и другими активными агентами. В условиях высокой влажности воздуха при значительных колебаниях температуры с обильным выпадением росы (в тропических широтах) скорость коррозии сильно возрастает, и применение цинковых покрытий нецелесообразно. Морская вода также быстро разрушает цинковое покрытие.

В настоящее время нанесение цинка на изделия из черных металлов производится преимущественно горячим способом или электролитическим.

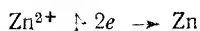
Горячий способ цинкования заключается в кратковременном погружении предварительно подготовленных изделий в расплавленный цинк при 450—480°. Образование покрытия основано на хорошем смачивании железа цинком. Во избежание окисления, поверхность расплавленного цинка покрывают слоем флюса из хлоридов цинка и аммония. Толщина покрытия, вследствие наплывов цинка на отдельных участках поверхности, колеблется в значительных пределах (50—150 мк), и поэтому точная регулировка ее невозможна. Из-за этого горячий способ не может быть применен для изделий с точными размерами и в тех случаях, когда высокая температура процесса может изменить их механические свойства. Этот метод весьма широко применяется для цинкования предметов, имеющих внутренние закатанные швы (ведра, тазы, баки и пр.). При этом одновременно с защитой от коррозии происходит уплотнение швов. Горячий способ применяют также при цинковании труб и листов.

Электролитический метод является более совершенным способом нанесения цинка. Экономия металла при гальваническом способе по сравнению с горячим достигает 50%, а высокая степень чистоты осажденного цинка обеспечивает повышенную химическую стойкость покрытия. Толщина цинковых покрытий в зависимости от условий службы обычно колеблется от 7 до 50 мк.

Для электролитического цинкования наибольшее распространение получили сернокислые и цинкистые электролиты.

§ 2. Кислые цинковые электролиты

В кислых электролитах цинк выделяется на катоде:



Перенапряжение водорода на цинке большое, поэтому металл выделяется на катоде с высоким выходом по току.

Растворимость сульфата цинка в воде при различных температурах

Температура, °C	ZnSO ₄ , вес. %	Температура, °C	ZnSO ₄ , вес. %
0	29,4	35	39,9
10	32,0	50	43,1
15	33,4	70	47,1
25	36,3	100	44,0

Основным компонентом сернокислых электролитов является ZnSO₄·7H₂O. Растворимость этой соли приведена в табл. 26.

Электропроводность растворов сульфата цинка невелика и для ее повышения в электролит вводят «проводящие» соли; такие добавки, кроме того, увеличивают катодную поляризацию, способствуя улучшению рассеивающей способности электролита.

Хорошие цинковые покрытия получают при значениях pH=3,5—4,5. Более высокая кислотность вызывает повышенный расход анодов и накопление цинка в растворе; при низкой кислотности (pH>4,5) возникает опасность выпадения гидроксида цинка, что приводит к образованию грубого катодного осадка. С



Рис. 73. Катодная поляризация в кислых цинковых электролитах:

1—1,5 н. раствор ZnSO₄; 2—1,5 н. раствор ZnSO₄ + 30 г/л Al₂(SO₄)₃·18H₂O + 10 г/л декстрина.

целью стабилизации величины pH в электролит вводится добавка Al₂(SO₄)₃·18H₂O; KAl(SO₄)₂·12H₂O, гидролиз которых начинается при pH=4,0—4,5. Применение органических добавок (декстрина, лакрицы, дисульфонафталиновой кислоты) способствует повышению катодной поляризации, которая вообще незначительна (рис. 73), и увеличению рассеивающей способности электролита. Одновременно улучшается и структура осадков, приобретающих полублестящий серебристый оттенок.

Сернокислый электролит имеет следующий состав (в г/л):

ZnSO ₄ ·7H ₂ O	200—300
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	30
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	50—100
Декстрин	8—10

Процесс ведут при температуре электролита 18—25° и при pH=3,5—4,5. Катодная плотность тока 2—5 а/дм² и выход по току 95—98%.

В качестве анодов применяют пластины из чистого металлического цинка (99,85+99,90% Zn). Анодный процесс растворения цинка протекает без затруднений с выходом по току ~100%.

Рассеивающая способность кислых электролитов невелика. Это связано, как уже отмечалось, с незначительной поляризуемостью катода и практической независимостью выхода по току от плотности тока. Поэтому сернокислые электролиты применяются для покрытия изделий простой формы: листов, лент, проволоки и т. п.

На конвейерных установках для оцинковки проволоки и ленты, благодаря их непрерывному движению в электролите, удается применять значительно более высокие плотности тока (до 400 а/дм²). Концентрацию сульфата цинка при этом повышают до 700 г/л и резко сокращают содержание проводящих солей. В настоящее время предложены кислые цинковые электролиты на основе борфтористоводородной кислоты.

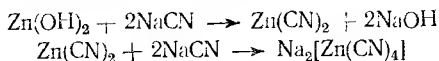
Борфтористоводородный электролит имеет следующий состав (в г/л):

Zn(BF ₄) ₂	280—300
NH ₄ BF ₄	28—30
NH ₄ Cl	28—30
Экстракт солодкового корня (лакрицы)	0,5—1,0
HBF ₄	до pH = 1—2

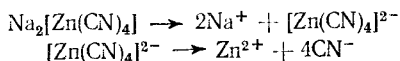
Этот электролит позволяет работать на весьма интенсивных режимах. Так, при 35—40° катодная плотность тока может быть доведена до 5 а/дм². Рассеивающая способность электролита выше, чем сернокислого.

§ 3. Цианистые цинковые электролиты

В цианистом электролите цинк входит в состав комплексного соединения Na₂[Zn(CN)₄] или K₂[Zn(CN)₄]. Эти соединения можно получить, если к раствору какой-либо цинковой соли добавлять цианид калия или натрия. При этом выпадает белый осадок Zn(CN)₂, который с избыточным количеством KCN или NaCN образует комплексное соединение. Более целесообразно использовать для приготовления растворов гидроокись цинка:



Диссоциация Na₂[Zn(CN)₄] протекает по следующей схеме:



Вследствие большой прочности комплексного аниона [Zn(CN)₄]²⁻ активность ионов цинка ничтожно мала и потенциал выделения цинка сильно сдвинут в область отрицательных зна-

чений. На рис. 74 показаны поляризационные кривые при выделении цинка из кислых и цианистых растворов.

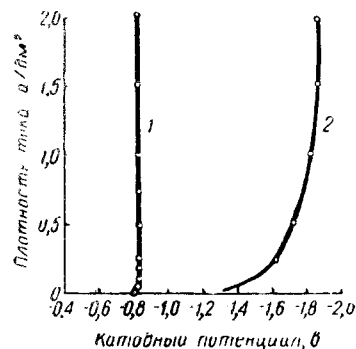
Как это видно из рис. 74, в цианистом электролите катодная поляризация увеличивается с повышением плотности тока в большей степени, чем в кислом электролите. Низкая концентрация ионов цинка и относительно высокая катодная поляризация в цианистом электролите обуславливают более низкий выход по току, который падает с повышением плотности тока. Вследствие этого допустимый предел плотности тока в цианистых электролитах ниже, чем в кислых.

Механизм катодного процесса в цианистых электролитах более сложен, чем в растворах солей, со значительно более высокой активностью катионов осаждаемого металла. По мнению некоторых исследователей, в процессе разряда участвуют комплексные анионы, адсорбированные на поверхности катода.

В состав цианистых электролитов вводят едкую щелочь, образующую хорошо растворимые цинкаты. Добавка щелочи позволяет сократить количество цианидов.

Рис. 74. Катодная поляризация в кислых и цианистых цинковых электролитах:

1—3 н. раствор $ZnSO_4$; 2—1 н. раствор $Zn(CN)_2$ + 4,3 н. раствор $NaCN$.



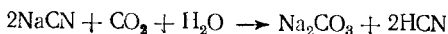
Для приготовления цианистого электролита берут следующие компоненты (в г/л):

ZnO	40
$NaCN$	$85 \div 120$
$NaOH$	$40 \div 60$

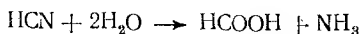
Электролиз ведут при $18-40^\circ$. Катодная плотность тока составляет $1-4 \text{ а/дм}^2$. Выход по току в пределах $70-80\%$.

Кроме указанных основных компонентов, в цианистых электролитах всегда содержится некоторое количество карбонатов натрия или калия, образующихся за счет взаимодействия углекислого газа воздуха с едкой щелочью и цианидами.

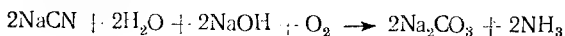
Если в электролите мало щелочи, то протекает реакция с образованием синильной кислоты:



Синильная кислота подвергается гидролизу с образованием муравьиной кислоты



В присутствии значительных количеств щелочи синильная кислота не образуется:



Таким образом содержание цианида натрия в процессе электролиза уменьшается и требуется периодическая корректировка. Синильная кислота—один из наиболее сильных ядов, поэтому необходима надежная бортовая вентиляция.

Для улучшения внешнего вида осадка цинка в электролит добавляют глицерин, сульфид и гипосульфит натрия в количестве 2—3 г/л и некоторые другие химические соединения.

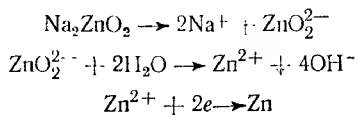
Высокая поляризуемость, а также снижение выхода по току с повышением плотности тока благоприятствуют высокой рассеивающей способности цианистого электролита. Поэтому цианистые электролиты применяются для покрытия изделий, имеющих сложную форму. Следует, однако, иметь в виду, что этот электролит, как и все другие цианистые электролиты, очень токсичен и обращение с ним требует особых мер предосторожности.

Анодный процесс в цианистой цинковой ванне протекает без особых затруднений. При электролизе с высокой анодной плотностью тока может наступить пассивирование анодов из-за пленки нерастворившихся солей. Склонность к пассивированию анодов проявляется особенно сильно при недостатке в электролите цианида. При высоком содержании едкой щелочи наблюдается неравномерное разъедание анодов.

§ 4. Цинкатные электролиты

Цинкатные электролиты содержат в основном два компонента: цинкат натрия Na_2ZnO_2 и едкий натр NaOH .

Выделение цинка на катоде происходит в результате разряда ионов цинка Zn^{2+} по схеме:



Катодная поляризация в цинкатных электролитах сравнительно невелика, что может быть объяснено меньшей прочностью комплексного иона ZnO_2^{2-} по сравнению с прочностью иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Цинкатный электролит допускает работу при невысоких плотностях тока и склонен давать губчатые и дендритные осадки. По данным Н. Т. Кудрявцева, образование губки и дендритов можно предотвратить путем введения в электролит незначительных количеств олова, ртути или свинца. Примерный состав цинкатного электролита (в г/л):

ZnO	4—6
NaOH	65—80
Na_2SnO_3	0,2—0,5

Температура 45—55°. Катодная плотность тока 0,5—1,2 а/дм². Выход по току 96—98%. При перемешивании электролита плотность тока может быть поднята до 2,5—3,0 а/дм².

Цинкатные электролиты не ядовиты и обладают довольно хорошей рассеивающей способностью, приближающейся к рассеивающей способности цианистых электролитов, поэтому применение их особенно целесообразно как заменителей токсичных цианистых электролитов. При приготовлении цинкатных электролитов следует пользоваться свободными от железа реактивами, а также избегать незащищенной железной аппаратуры. Наличие ионов железа в растворе способствует образованию губчатых осадков.

§ 5. Пассивирование цинковых покрытий

Для повышения коррозионной устойчивости цинковых покрытий применяют пассивирование их в растворах хромовой кислоты или ее солей. Образующаяся хроматная пленка содержит ряд соединений хрома и цинка: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$, ZnCrO_4 и др.

Для цинковых покрытий из цианистых электролитов широко применяют раствор следующего состава:

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	200 г/л
H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см ³)	10 мл/л

Температура такого раствора 15–20°; продолжительность обработки 5–10 сек. Пассивирование в этом растворе целесообразно производить после осветления покрытия в азотной кислоте (3% раствор HNO_3 , продолжительность 3–5 сек.). Бихромат натрия может быть заменен бихроматом калия или аммония.

Цинковое покрытие, обработанное этим раствором, приобретает зеленовато-желтую окраску с радужным оттенком. При длительном воздействии пассивирующего раствора получаются более рыхлые пленки коричневого цвета, обладающие невысокими механическими и физико-химическими свойствами. После пассивирования изделие необходимо промыть в холодной проточной воде и затем высушить на воздухе при комнатной температуре. Нагревание хроматных пленок на воздухе или в горячей воде ухудшает их защитные свойства.

Для пассивирования цинковых покрытий, полученных из кислых электролитов, применяют раствор следующего состава

CrO_3	150 г/л
H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см ³)	20 мл/л
HNO_3 » 1,4 »	20 »

Температура этого раствора 15–20°, продолжительность обработки 5–10 сек.

Цинковое покрытие, обработанное этим раствором, одновременно пассивируется и осветляется.

§ 1. Общие сведения

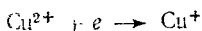
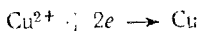
Медные покрытия, как правило, не применяются в качестве самостоятельного гальванического покрытия ни для декоративных целей, ни для защиты стальных изделий от коррозии. Это объясняется тем, что медь в атмосферных условиях окисляется, покрываясь с поверхности основными углекислыми солями (результат взаимодействия с влагой и углекислым газом воздуха). По своим электрохимическим свойствам медь по отношению к железу является катодным покрытием, т. е. лишь механически предохраняет стальные изделия от коррозии. На поврежденном участке покрытия образуется гальваническая пара железо—медь, где железо будет являться анодом, а медь—катодом. Следовательно, медь будет ускорять коррозию железа. Медные покрытия используют в качестве подслоя при никелировании, хромировании и некоторых других процессах. Медь легко полируется и дает прочное сцепление с другими металлами. В качестве самостоятельного покрытия медь применяется при углеродистой цементации железа, где медным покрытием защищаются отдельные участки изделий, не подлежащие цементации, а также в гальванопластическом производстве. Меднение осуществляется из кислых и щелочных электролитов. Из кислых электролитов применяют сернокислые, борфтористоводородные и кремнефтористоводородные, а из щелочных — цианистые и пирофосфатные. Наибольшее распространение имеют сернокислый и цианистый электролиты.

§ 2. Сернокислый медный электролит

Сернокислый медный электролит содержит два основных компонента: сульфат меди и серную кислоту.

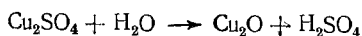
Осаждение меди на катode происходит в основном за счет разряда ионов Cu^{2+} , но возможно восстановление их до Cu^+ , а также разряд имеющихся в растворе ионов Cu^+ на катode.

Схематически эти процессы можно изобразить следующим образом*:



* Более подробно вопрос о равновесии между Cu^{2+} и Cu^+ рассмотрен в разделе «Гидроэлектрометаллургия» (стр. 28).

Сульфат заиси меди легко подвергается гидролизу:



Поэтому процесс осуществляют в подкисленном растворе.

Катодная поляризация в кислых электролитах мала (рис. 75). Увеличение поляризации вызывают добавки декстрина, желатина, дисульфонафталиновой кислоты и некоторые другие. Эти добавки улучшают структуру медных осадков и увеличивают рассеивающую способность электролита.

В сернокислом электролите осаждение меди протекает при высоких выходах по току; электролит отличается устойчивостью и допускает работу при высоких плотностях тока. Недостатком сернокислого электролита является его невысокая рассеивающая способность и невозможность покрывать из этого электролита

непосредственно железо и его сплавы. В момент погружения изделий в раствор железо вытесняет медь:

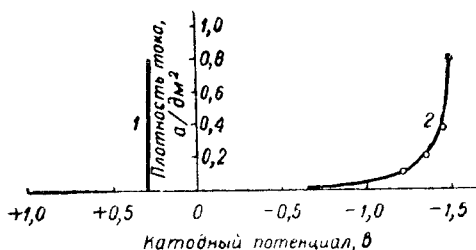


Рис. 75. Катодная поляризация в сернокислых и цианистых медных электролитах:

1—1,5 н. раствор CuSO_4 + 1,5 н. раствор H_2SO_4 ; 2—0,25 н. раствор CuCN +0,6 н. раствор NaCN +0,25 н. раствор Na_2CO_3 .

предварительно осаждается тонкий подслои никеля или меди из цианистого электролита, затем наносится слой меди требуемой толщины из кислого электролита. Кислые медные электролиты близки по составу к электролитам, применяемым в гидроэлектрометаллургии меди, но имеют меньшую кислотность.

Обычно применяемые медные кислые электролиты имеют состав (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200—250
H_2SO_4	25—50

Температура электролита 20—50°; катодная плотность тока 2—5 а/дм^2 ; выход по току 95—98%.

Перемешивание электролита (воздушное или механическое) позволяет увеличить плотность тока до 10—12 а/дм^2 . Непрерывное или периодическое фильтрование его от взвешенных частиц и шлама обеспечивает получение относительно гладкого и ровного покрытия.

За счет растворения упавших на дно ванны стальных изделий возможно накопление в растворе железа. Из-за окисления Fe^{2+} кислородом воздуха до Fe^{3+} и последующего восстановления медью понижается выход меди на катоде, а на аноде увеличивает-ся. Допустимая концентрация железа в электролите составляет не более 20 г/л. Присутствие в электролите никеля и цинка в таких же количествах не оказывает вредного влияния на ход про-цесса меднения и на качество покрытия.

Осадки меди из сернокислых электролитов без добавок имеют грубокристаллическую структуру, хорошо видимую под микроско-пом уже при малых увеличениях. При введении в электролит до-бавок (дисульфосафталиновая кислота и др.) структура становит-ся более тонкой. Микротвердость и предел прочности осадков меди, полученных из различных сернокислых электролитов, при-ведены в табл. 27.

ТАБЛИЦА 27

Микротвердость и предел прочности меди в зависимости от состава электролита
(По данным Н. П. Федотьева и П. М. Вячеславова)

Электролит	Предел прочности, кг/мм ²	Микротвер-дость, кг/мм ²
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200 г/л	20,0	114
H_2SO_4 30 »		
Тот же с добавкой 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	18,3	105
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 150 г/л	36,0	198
H_2SO_4 60 »		
«Контакт Петрова» 10 мл		

Примечание. Плотность тока 1,5 а/дм², температура электролита 20°.

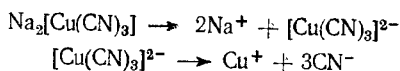
В осадках меди возникают небольшие напряжения растяже-ния (1,5 кг/мм²). При введении в электролит сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ напряжения растяжения переходят в напряжения сжатия (до 3 кг/мм² при введении 2 г/л сегнетовой соли).

§ 3. Медный цианистый электролит

Несмотря на то, что цианистый электролит ядовит и недоста-точно устойчив, он обладает по сравнению с другими настолько значительными преимуществами, что до сих пор широко приме-няется в промышленности.

Покрyтия, получаемые из цианистого электролита, имеют мел-кокристаллическую структуру (величина зерна в них колеблется в пределах 10^{-6} и 10^{-7} см), дают сцепление с основой и покрывают металл весьма равномерно. Основным компонентом медных циани-

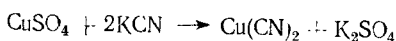
стых электролитов является комплексная цианистая соль $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ или $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$. Эта соль диссоциирует на ионы в две ступени:



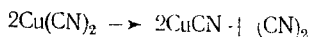
Благодаря образованию прочных комплексных ионов и малой степени диссоциации, концентрация ионов Cu^+ ничтожна и равновесный потенциал сдвинут в область отрицательных значений примерно на 1 в по сравнению со значением потенциала меди в сернокислых растворах. Поэтому медь из цианистых растворов не вытесняется железом.

Как видно из рис. 75, с увеличением плотности тока катодный потенциал меди в цианистых растворах резко смещается в сторону электроотрицательных значений. Катодная поляризация в сильной степени зависит от концентрации свободного цианида, возрастание ее увеличивает поляризацию. Наоборот, с повышением температуры поляризация уменьшается. Концентрация медной соли также влияет на катодную поляризацию. С увеличением концентрации медной соли потенциал сдвигается в область более положительных значений. Значительная поляризуемость и падение выхода по току при увеличении плотности тока обеспечивают высокую рассеивающую способность цианистого электролита.

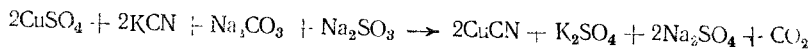
На практике чаще всего исходным материалом при приготовлении медного цианистого электролита служит медный купорос. При действии KCN на CuSO_4 первоначально образуется неустойчивый $\text{Cu}(\text{CN})_2$:



$\text{Cu}(\text{CN})_2$, распадаясь, выделяет CuCN и ядовитый циан:



Чтобы избежать потерь цианистых соединений, при приготовлении растворов применяют восстановитель, обычно сульфит натрия. Суммарная реакция выражается при этом следующим уравнением:



Сначала к раствору CuSO_4 приливают смесь растворов Na_2CO_3 и Na_2SO_3 , а затем выпавший осадок растворяют после промывки в избытке KCN.

Для обеспечения нормальных условий работы медного цианистого электролита необходимо некоторое избыточное количество цианида. Если избытка KCN не будет, то на анодах образуется

пленка трудно растворимой CuCN , вызывающая пассивацию анода. С другой стороны, большой избыток свободного цианида приводит к падению выхода по току. Поэтому для каждого состава электролита и режима работы устанавливается своя определенная концентрация свободного цианида.

Кроме рассмотренных компонентов, в электролите присутствует в большем или меньшем количестве карбонат натрия, который накапливается при взаимодействии цианида натрия с углекислым газом воздуха. Присутствие карбоната натрия до известного предела считается полезным, так как он увеличивает электропроводность электролита. Введение в электролит 0,5—1 г/л тиосульфата натрия способствует получению блестящих покрытий. В медные цианистые электролиты целесообразно вводить сегнетову соль, облегчающую растворение анодов за счет образования виннокислых комплексных соединений. Это позволяет вести электролиз при повышенных плотностях тока.

Наиболее простой медный цианистый электролит, применяемый при комнатной температуре, имеет состав (в г/л):

CuCN	40—50
NaCN (свободный)	12—18
Na_2CO_3	30

Катодная плотность тока 0,5—0,75 а/дм², выход по току 60—70%. При введении 50—60 г/л сегнетовой соли и температуре 50° катодную плотность тока можно увеличить до 5 а/дм².

Для получения гладких покрытий с высоким блеском применяют ток переменной полярности. Осаждение металла током переменной полярности может происходить лишь в том случае, если количество электричества, протекающее за время, когда покрываемое изделие поляризовано катодно, будет больше количества электричества, протекающего за время анодной поляризации. Кривая изменения тока переменной полярности от времени показана на рис. 76. Часто применяемый режим характеризуется отношением $t_k : t_a = 10 : 1$, при длительности периода $T = 10$ сек.

Чередуя в этих условиях катодное осаждение металла с его неполным анодным растворением, можно получить гладкое и даже блестящее покрытие при плотности тока более высокой, чем допустимая при ведении процесса на постоянном токе. Введения добавок (гипосульфит натрия, сегнетова соль и т. п.) при этом не требуется.

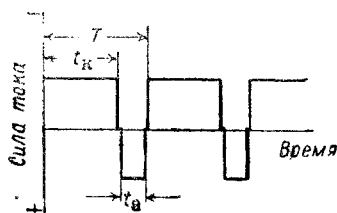


Рис. 76. Кривая изменения тока переменной полярности:
 T —период пульсирующего тока; t_k —время катодной поляризации; t_a —время анодной поляризации.

§ 4. Прочие электролиты для меднения

Кроме сернистых и цианистых электролитов, в промышленности используются пирофосфатные, борфтористоводородные и кремнефтористоводородные электролиты.

Пирофосфорнокислый электролит готовят растворением сульфата меди в избытке пирофосфата натрия, при этом получается соль $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$, которая диссоциирует с образованием соответствующих ионов.

Пирофосфорнокислый электролит имеет следующий состав (в г/л):

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	140
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	95
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	35

Иногда рекомендуется добавлять сегнетову соль (25—35 г/л). Процесс ведут при 18—25° при pH=8—9 с катодной плотностью тока 0,5—0,6 а/дм² и выходом по току 98%.

Этот электролит предназначается для замены цианистого. Перед меднением в этом электролите изделие рекомендуется анодно декапировать в 10% растворе $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в течение 0,5—1,0 мин. при анодной плотности тока 5—6 а/дм².

Для ускоренного меднения рекомендуется борфтористоводородный электролит состава (в г/л):

$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	220—230
H_3BO_3	15—16
HBF_4	2—3

Процесс ведут при pH=1,2—1,7, температуре 60—70°, плотности тока 25—50 а/дм² и воздушном перемешивании.

Выход по току при этом 98—100%.

Стальные изделия в таком электролите меднить невозможно.

Вместо борфтористоводородного электролита может быть применен более дешёвый кремнефтористоводородный электролит, содержащий 250÷300 г/л CuSiF_6 и 10÷15 г/л свободной H_2SiF_6 .

Глава XIV

НИКЕЛИРОВАНИЕ

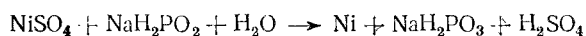
§ 1. Общие сведения

Никелирование широко применяется в гальванотехнике при защитно-декоративной отделке изделий машиностроения, приборостроения, а также предметов широкого потребления. Подобное распространение никеля объясняется тем, что хотя никель и относится к числу электроотрицательных металлов ($\varphi_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = -0,24$ в), однако в обычных атмосферных условиях, благодаря

пассивированию, он длительное время сохраняет свой блеск. В гальванической паре никель—железо он является катодным покрытием и, следовательно, может защищать железо лишь при условии отсутствия оголенных участков и пор. Поэтому необходимо получать никелевые покрытия с минимальной пористостью. Это условие может быть соблюдено при правильном ведении процесса никелирования и определенной толщине никелевого слоя. Толщина никелевых покрытий регламентирована ГОСТ 3002—58. Для никелевого покрытия без подслоя на стали она колеблется в пределах 12—36 мк в зависимости от условий эксплуатации. Для уменьшения пористости на стали осаждают сначала слой меди, а затем уже слой никеля. В некоторых случаях наносят трехслойное покрытие никель—медь—никель, не требующее применения медного циннистого электролита. В этих условиях, а также при покрытии деталей из меди и медных сплавов никелевые покрытия наносят меньшей толщины. Суммарная толщина никеля и меди при этом не должна быть меньше положенной толщины никеля. Толщина же наружного слоя никеля должна составлять не менее 50% от суммарной толщины. Никелевое покрытие хорошо полируется и может быть легко доведено до зеркального блеска.

Никелирование применяют также для защиты химической аппаратуры от действия щелочных растворов, в полиграфическом производстве для повышения поверхностной твердости и сопротивления износу гартовых стереотипов и клише, в гальванопластике, а также в качестве подслоя при хромировании. Никелирование можно осуществить как электрохимическим, так и химическим методом.

По химическому методу восстановление сульфата никеля до металла происходит с помощью гипофосфита натрия:



Одновременно происходит также выделение фосфора, образующего с никелем соединение с содержанием от 4 до 10% Р. Основным преимуществом химического никелирования является возможность осаждения никеля равномерным слоем на изделиях любой конфигурации, в том числе и на внутренних стенках полых изделий. Однако этот метод дорог и осаждение никеля в основном производят электрохимически.

В качестве электролитов для никелирования можно применять сернокислые, хлористые, борфтористоводородные, сульфаминные и другие. Растворимость некоторых солей никеля (в %) следующая:

	При 20°	При 100°
NiSO_4	26,9	43,5
NiCl_2	39,0	47 0
$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6,5	27,5

Наименьшей растворимостью обладает сульфат никель-аммония, что затрудняет интенсификацию процесса. В связи с этим эту соль в настоящее время почти не применяют. Хлористый электролит дает менее светлые осадки, чем серноокислый. Сульфаминовые и борфтористые соли никеля обладают высокой растворимостью, но более дефицитны.

При электрохимическом осаждении никеля на катоде протекает два основных процесса:

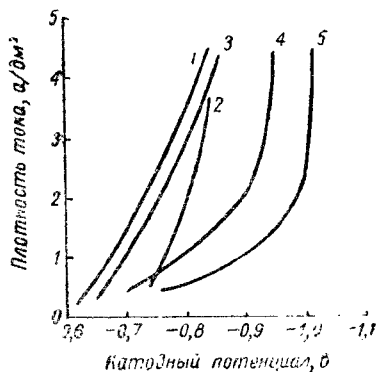
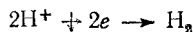
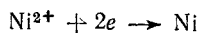


Рис. 77. Катодная поляризация в никелевых электролитах:

1—1 н. раствор NiSO_4 + 0,25 н. раствор NH_4Cl + 0,25 н. раствор H_3BO_3 при 20°; 2—электролит тот же при 5°; 3—тот же + 0,25 н. раствор NaF при 20°; 4—1 н. раствор NiSO_4 + 0,25 н. раствор NH_4Cl + 0,25 н. раствор H_3BO_3 + 0,5 н. раствор лимоннокислого натрия при 20°; 5—1 н. раствор NiSO_4 + 0,25 н. раствор NH_4Cl + 0,25 н. раствор H_3BO_3 + 1 н. раствор лимоннокислого натрия при 20°.

В результате разряда ионов водорода концентрация их в прикатодном слое может снизиться до значений, отвечающих образованию гидратов. Основные соли никеля, образование которых в процессе электролиза доказано многими исследователями, существенно влияют на процесс электроосаждения никеля, его структуру и свойства. Никель осаждается с заметной химической поляризацией.

На рис. 77 приведены поляризационные кривые в однонормальных никелевых растворах в присутствии других солей. Чем выше температура, тем с меньшей поляризацией происходит вы-

деление никеля. Наибольшая катодная поляризация достигается при введении в никелевый электролит лимоннокислого натрия.

§ 2. Серноокислые электролиты для никелирования

Основным компонентом никелевых электролитов является $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Для повышения электропроводности вводят сульфаты натрия, магния и аммония.

Важнейшей частью электролитов является, как уже отмечалось, борная кислота, препятствующая выпадению основных соединений никеля на поверхности катода. Области получения качественных осадков никеля при различных pH приведены на рис. 78.

Однако следует иметь в виду, что электролиты с высокой кислотностью, допуская более высокие плотности тока и, следовательно, интенсификацию процесса, чаще вызывают точечную по-

ристость (питтинг) на осадках никеля, чем электролиты с низкой кислотностью. Кроме того, имеет место сильное растворение анодов, что приводит к необходимости более частой корректировки

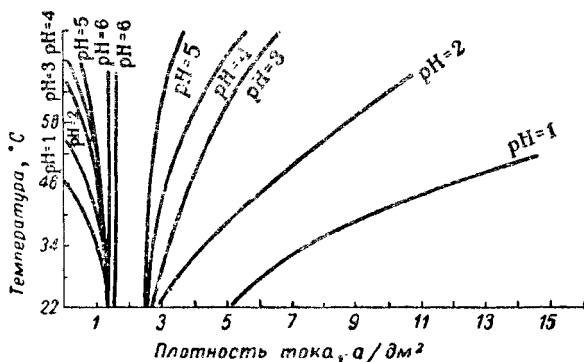


Рис. 78. Рабочий интервал никелевых электролитов при различной кислотности. Область получения хороших покрытий лежит между линиями с одинаковыми значениями pH.

ки электролита из-за неравенства катодного и анодного выходов по току (катодный выход по току значительно ниже анодного). Наконец, при использовании электролитов с низким pH блестящие никелевые покрытия можно получать только при низких температурах.

Никелевые аноды склонны к пассивированию. Для предупреждения пассивирования анодов в никелевый электролит вводят активаторы — ионы хлора в виде NaCl, KCl, NiCl₂. Плотность тока, вызывающая пассивирование анодов, зависит от соотношения концентраций ионов SO₄²⁻ и Cl⁻ в электролите. При повышенных плотностях тока относительно содержание ионов Cl⁻ необходимо увеличивать. Нормально работающий анод имеет серый цвет и шероховатую поверхность; при полной пассивности на аноде происходит

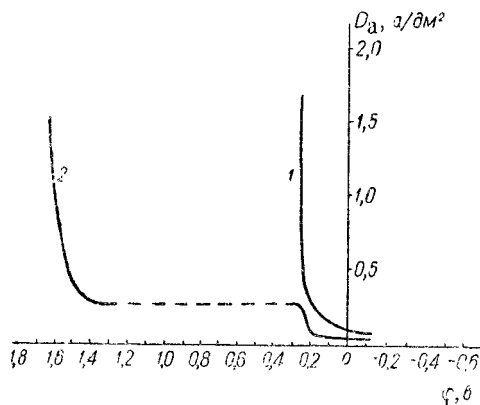


Рис. 79. Кривые анодной поляризации в никелевом электролите:

1 — в никелевом электролите, содержащем ионы хлора; 2 — в никелевом электролите, не содержащем ионов хлора.

выделение кислорода совместно с хлором, а поверхность становится более гладкой и имеет желто-коричневый цвет (окись и гидроокись никеля).

Влияние ионов хлора на анодную поляризацию никеля приведено на рис. 79.

Рассеивающая способность никелевых электролитов значительно выше, чем рассеивающая способность медных и цинковых кислых электролитов, но уступает рассеивающей способности цианистых электролитов.

Ниже приводятся различные составы никелевых электролитов и режимы работы:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	175—200	г/л
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	80—160	»
NaCl	20	»
H_3BO_3	20	»

Плотность тока 0,5—1,0 а/дм^2 при 18—25°. Выход по току 95—97%. При подогреве до 40° и перемешивании плотность тока может быть повышена до 2,5 а/дм^2 ; рН = 5,5.

Для скорого наращивания никеля рекомендуется повышение концентрации никелевой соли, уменьшение концентрации или даже полное изъятие проводящих солей и замена щелочных хлоридов хлористым никелем. Помимо того снижается значение рН и повышается температура. Как пример электролита для быстрого наращивания никеля можно указать следующий:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300—350
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50—60
H_3BO_3	35

Рабочая температура 45—55°, рН = 2. Плотность тока 8—9 а/дм^2 . Выход по току 90—93%. Необходимо непрерывное фильтрование и перемешивание. Напряжение на ванне заметно выше, чем при менее интенсивных режимах работы.

Никель из такого электролита осаждается в виде матового осадка. При декоративной отделке, для получения блеска требуется дополнительная механическая обработка покрытия, называемая *глянцевкой*. В настоящее время разработан такой состав электролита, который позволяет получать непосредственно блестящую поверхность никеля.

Для блестящего никелирования рекомендуется электролит следующего состава (в г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200—240
H_3BO_3	30
NaCl	5—15
NaF	5
Натриевая соль 2,6(2,7)-ди- сульфонафталиновой кисло- ты	2—4

Температура электролита 45—55°; pH=5,8—6,3; плотность тока 1—3 а/дм² (верхний предел плотности тока при перемешивании). К этому электролиту часто добавляют еще 1—2 г/л формалина (40%).

Как это видно из рис. 80, добавка производных дисульфофталиновой кислоты сдвигает потенциал в сторону более электроотрицательных значений. Структура осадка становится более тонкой. Рассеивающая способность электролита улучшается.

Никелевый электролит очень чувствителен к примесям. Так, наличие железа в электролите приводит к отслаиванию и растрескиванию покрытия. Хрупкость никелевого покрытия может появиться также при наличии в растворе некоторых органических соединений. Примесь меди и цинка вызывает образование пятнистых, полосчатых темно-серых и черных осадков никеля. Допустимая концентрация металлов-примесей в электролите следующая: 0,1 г/л Fe, 0,02 г/л Cu, 0,01 г/л Zn и 0,007 г/л Pb.

Медь удаляют после подкисления электролита до значения pH = 3 проработкой ванны током низкой плотности. Для осаждения цинка электролит подщелачивают до pH = 6,3 путем добавления карбоната кальция (обычно мел) и тщательно перемешивают.

После отстаивания раствор декантируют. В осадке остается цинк, а также медь. Железо удаляют путем окисления и осаждения в виде Fe(OH)₃.

В электролит, нагретый до 75°, вводят перманганат калия KMnO₄ из расчета 0,2—0,3 г/л и выдерживают при этой температуре 4—5 час. Электролит периодически перемешивают. Для сильно загрязненных железом электролитов количество перманганата калия приходится несколько увеличивать. Обесцвечивание электролита служит признаком конца окисления. Выпадающая в процессе окисления двуокись марганца адсорбирует из электролита вредные органические вещества. Органические примеси могут быть удалены также фильтрованием через активированный уголь.

Загрязнение электролита органическими соединениями, наличие в электролите взвешенных частиц, а также отклонения от

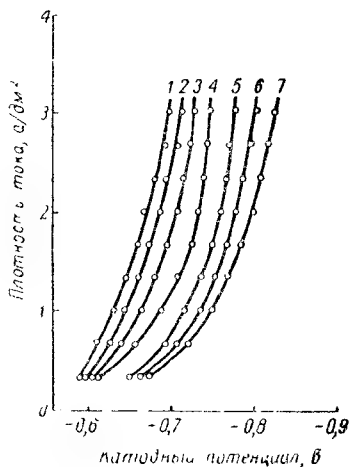


Рис. 80. Влияние добавки 2,6(2,7)-дисульфофталиновой кислоты на катодную поляризацию никеля при 18°:

1—без добавки; 2—0,01 г/л; 3—0,02 г/л;
4—0,1 г/л; 5—0,5 г/л; 6—1,0 г/л;
7—2,5 г/л.

режима электролиза (по температуре и pH) могут привести к образованию точечной пористости (рис. 81). Точечная пористость является следствием прилипания к покрываемой поверхности пузырьков водорода, которые экранируют поверхность основы и не дают осаждаться в этом месте никелю. При образовании «питтинга» следует произвести очистку раствора от железа и органических примесей и отфильтровать электролит. Рекомендуется также добавлять перекись водорода в количестве 1 см^3 (10%-ный раствор) на 1 л электролита.

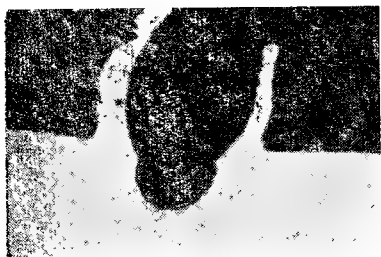


Рис. 81. «Питтинг» на электролитическом никеле. $\times 100$.

«Питтинг» может быть удален при перемешивании электролита, а также путем изменения режима электролиза.

На изделиях, покрытых никелем, иногда наблюдается расслоение покрытия (никель от никеля). Это может происходить, если процесс электролиза прервался. Отслаивание особенно резко сказывается при налипши хотя бы небольшого количества свинца в электролите.

Следует иметь в виду, что одни и те же дефекты могут быть результатом различных причин, поэтому не всегда легко сразу устранить возникшие неполадки.

§ 3. Другие электролиты для никелирования

В настоящее время промышленное применение получили борфтористые, сульфаминовые и некоторые другие электролиты.

Наиболее характерным свойством борфтористоводородных электролитов является возможность работы на интенсивном режиме с большими плотностями тока. Это связано с более высокой концентрацией Ni^{2+} и более сильными буферными свойствами. Кроме того, этот электролит более стабилен и обладает меньшей чувствительностью к примесям.

В состав борфтористоводородного электролита входят:

$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	300 г/л
H_3BO_3	30 »

температура электролита $25-50^\circ$; pH = 2,7—3,5; плотность тока $5-10 \text{ а/дм}^2$, выход по току 95%. Применение воздушного перемешивания позволяет увеличить плотность тока до 20 а/дм^2 .

Сульфаминовые электролиты нашли применение в зарубежной практике. Они, так же как и борфтористоводородные электролиты, позволяют вести процесс на интенсивном режиме.

Ниже приводится состав сульфаминового электролита (в г/л) и режим работы:

$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	250—350
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250—300
H_3BO_3	25—30
Натриевая соль 2,6(2,7)-ди- сульфонафталиновой кисло- ты	2—3

Электролиз ведут при $\text{pH}=3,5$ и температуре $25\text{—}50^\circ$. Плотность тока $5\text{—}15 \text{ а/дм}^2$.

Некоторые детали приборов (оптических и других) требуют от покрытия значительной коррозионной устойчивости в сочетании с малой отражательной способностью. Этим условиям удовлетворяют покрытия «черным никелем». Анализ осадка «черного никеля» показывает, что он содержит никель, цинк, серу, водород и кислород. Предполагается, что осадок состоит из свободных металлов—никеля и цинка, их сульфидов и гидроксидов. «Черный никель» обладает весьма плохим сцеплением со сталью, поэтому рекомендуется осаждение подслоя меди, никеля или цинка.

Состав электролита для «черного» никелирования (в г/л)

$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40
NH_4CNS	15
H_3BO_3	25

Температура электролита $45\text{—}55^\circ$, $\text{pH}=4,5\text{—}5,5$.

В начале процесса устанавливают плотность тока $\approx 0,02 \text{ а/дм}^2$, затем постепенно (в течение $10\text{—}12$ мин.) повышают до $0,2 \text{ а/дм}^2$. По прошествии этого времени плотность тока резко повышают до $1,0\text{—}1,3 \text{ а/дм}^2$ и через $3\text{—}5$ мин. заканчивают процесс осаждения «черного никеля».

При малой плотности тока ($0,02\text{—}0,2 \text{ а/дм}^2$) осаждается светлый никель, который обеспечивает хорошее сцепление с основой «черного никеля»; осаждение ведут с никелевыми анодами.

§ 4. Механические свойства никеля

Структура и механические свойства никелевых осадков в сильной степени зависят от условий электролиза. Микроструктура никелевого осадка приведена на рис. 82.

Для никеля характерно игльчатое строение кристаллов, расположенных своими длинными осями перпендикулярно плоскости катода (рис. 82, а). После отжига осадки имеют равноосные зерна средних размеров (рис. 82, б).

Механические характеристики никелевого осадка сильно зависят от pH электролита (рис. 83).

По данным А. Л. Ротиняна и Ю. П. Юсовой, микротвердость, предел прочности, относительное удлинение и другие свойства резко меняются при некотором значении рН. Это объясняется

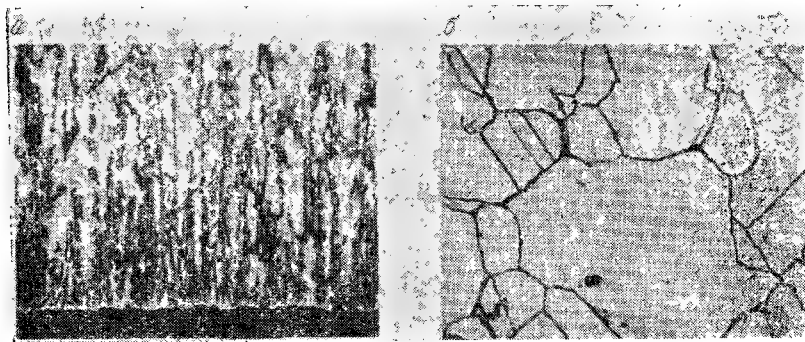


Рис. 82. Микроструктура никелевых осадков ($\times 600$):
а—до отжига; б—после отжига.

образованием в катодном слое гидроокиси никеля, которая в сильной степени влияет на процесс кристаллизации, а следовательно, и на механические свойства осадков. Твердость никеля, получен-

ного из электролитов без органических добавок, обычно колеблется в пределах 300—400 кг/мм^2 . При введении добавок для повышения блеска микротвердость возрастает до 600—700 кг/мм^2 . Прочность на разрыв соответственно изменяется от 60 до 175 кг/мм^2 .

Для никеля характерны высокие внутренние напряжения растяжения, достигающие 25÷30 кг/мм^2 .

Как уже отмечалось, защитное действие никелевых покрытий на стали снижается при наличии оголенных участков и пор. Пористость

никелевых покрытий зависит не только от толщины слоя, но и от условий электроосаждения. По данным А. Л. Ротиняна, минимальная пористость никелевых покрытий достигается в серноокислом электролите без добавок проводящих солей и при повышенной температуре (45—50°).

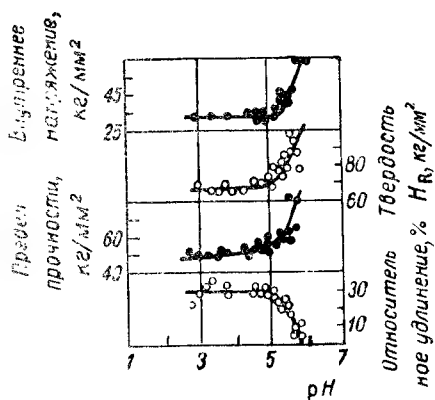


Рис. 83. Влияние рН электролита на механические свойства никелевых осадков.

Глава XV

ХРОМИРОВАНИЕ

§ 1. Общие сведения

Хром—химически стойкий металл, обладающий высокой твердостью и износоустойчивостью. Хром относится к числу электроотрицательных металлов ($\varphi_{\text{Cr/Cr}^{3+}} = -0,67 \text{ в}$), однако обладает сильной склонностью к пассивированию, благодаря чему приближается по стойкости к благородным металлам. Так, органические кислоты, сера, сероводород, серная кислота, азотная кислота, растворы щелочей на него не действуют. Хром стоек во влажной атмосфере и длительное время сохраняет свой блеск, так как пассивная пленка на поверхности хрома, обладающая высокой прозрачностью, предохраняет покрытие от потускнения. Пленка окислов предохраняет хром от быстрого окисления и потому в условиях высоких температур (800°) он надежно защищает стальные изделия. Будучи весьма химически стойкими хромовые покрытия отличаются пористостью и не создают надежной защиты железа от коррозии, так как в гальванической паре железо—хром последний является катодом. Учитывая это обстоятельство, перед хромированием для уменьшения пористости наносят подслои меди и никеля. Толщина слоя хрома при этом бывает незначительной— $0,8\text{—}1 \text{ мк}$.

Электролитический хром обладает высокой твердостью. Твердость хрома, выраженная в единицах Бриннеля, достигает $1000\text{—}1100 \text{ кг/мм}^2$ и превосходит твердость углеродистых сталей. Он обладает также низким коэффициентом трения.

Высокая твердость, низкий коэффициент трения, жаростойкость и высокая химическая устойчивость обеспечивают деталям, покрытым хромом, высокую износостойкость.

Хромирование широко применяют для повышения износостойкости мерительного инструмента, мерительных калибров, режущего инструмента (сверла, развертки и т. п.), прессформ, трущихся деталей приборов и машин. Хромирование широко применяется в производстве отражателей. Хотя коэффициент отражения света у хрома ниже, чем у серебра, он сохраняет постоянство в течение длительного времени, в то время как серебро тускнеет. Отражательная способность у хрома выше, чем у никеля, коэффициент отражения для хрома составляет 65% , а для никеля 55% . Хром по сравнению с никелем отражает больше голубых лучей, поэтому хромовое покрытие имеет голубоватый оттенок.

§ 2. Состав электролита и режим хромирования

Осаждение хрома производится на практике из электролита, содержащего в качестве основного компонента не соль хрома, как в большинстве гальванических процессов, а хромовый ан-

гидрид— CrO_3 . Водный раствор хромового ангидрида представляет собой сильную кислоту. Хром в этом соединении шестивалентен. Возможно выделение хрома и из растворов его трехвалентных солей [например, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$], однако эти электролиты не получили широкого применения. Электролиз в растворах CrO_3 осуществляется с нерастворимыми анодами, которые изготовляют из свинца или сплава свинца с сурьмой (5—6%), обладающего большей твердостью и повышенной химической устойчивостью в электролите.

Применение растворимых анодов из металлического хрома нецелесообразно. Хромовые аноды растворяются, давая ионы различной валентности, что нарушает работу ванны; кроме того, анодный выход по току в 6—8 раз выше катодного, а это приводит к накоплению хрома в электролите.

Получение качественных осадков хрома возможно лишь при наличии в электролите серной кислоты или ее солей. Осциллографические исследования Д. Н. Усачева и А. Т. Ваграмяна показали, что в присутствии серной кислоты при заданном постоянном потенциале, катодная плотность тока в первый момент электролиза высокая, но быстро уменьшается до небольшой величины (рис. 84). В отсутствие серной кислоты начальная плотность тока выше и такого резкого уменьшения ее во времени не наблюдается (рис. 84,б). Резкое падение плотности тока во времени в электролите, содержащем серную кислоту, вызвано тем, что в этом случае на поверхности электрода из продуктов реакции образуется пленка, затрудняющая протекание электрохимического процесса. Образование пленки соединений хрома на поверхности катода предполагается многими исследователями. Однако большинство из них считало, что введение в раствор H_2SO_4 способствует разрыхлению пленки, в результате чего облегчается проникновение ионов CrO_4^{2-} к катоду и их восстановление до металла. Кривые на рис. 84 доказывают, что такое предположение сомнительно, так как в присутствии H_2SO_4 скорость протекания электрохимического процесса, наоборот, резко уменьшается, что может произойти лишь вследствие уплотнения, а не разрушения пленки. Из рис. 84 видно также, что при выключении тока образующаяся в процессе электролиза пленка растворяется в хромовой кислоте, о чем свидетельствует тот факт, что при повторном включении тока максимальное значение плотности тока достигает первоначальной величины.

Образование пленки на катоде приводит к смещению катодного потенциала в более отрицательную сторону и делает возможным, наряду с разрядом ионов водорода, восстановление хромовой кислоты до металла и трехвалентного хрома. Можно полагать, что при образовании пленки перенапряжение водорода больше, чем на чистой поверхности хрома. Этим и объясняется

то, что в отсутствие H_2SO_4 , когда на поверхности электрода нет пленки, происходит преимущественно процесс выделения водорода.

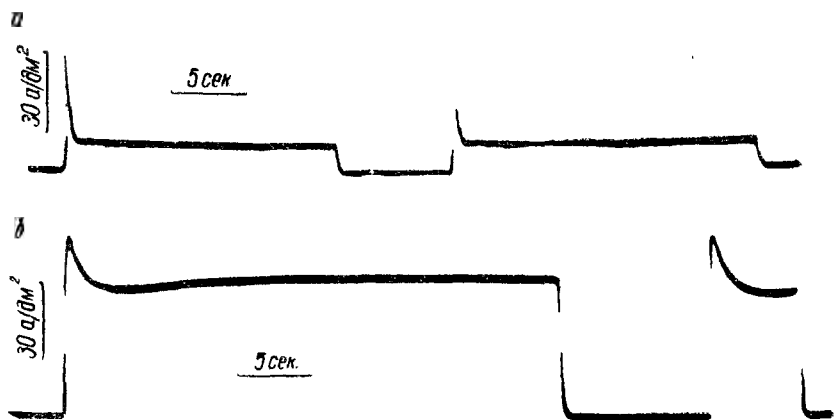


Рис. 84. Зависимость силы тока от продолжительности электролиза в растворе хромовой кислоты при постоянном катодном потенциале, равном 1080 мв:

а—250 г/л CrO_3 ; 2,5 г/л H_2SO_4 ; б—250 г/л CrO_3 .

При выяснении механизма восстановления ионов CrO_4^{2-} до металла возникает вопрос, происходит ли это восстановление непосредственно или стадийно с образованием промежуточных ионов Cr^{3+} . Для решения вопроса о количестве стадий А. Т. Ваграмян использовал метод радиоактивных индикаторов. Полученные данные свидетельствуют в пользу непосредственного восстановления хромовой кислоты до металла. Образование же трехвалентных соединений является побочной реакцией.

Катодная поляризационная кривая, приведенная на рис. 85, имеет горизонтальную площадку. Ветвь кривой, расположенная ниже этой площадки, отвечает восстановлению ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . Верхняя ветвь кривой соответствует выделению хрома на катоде. Однако и в этих условиях происходит частичное образование трехвалентного хрома и выделение водорода.

На свинцовом аноде выделяется кислород и происходит окисление ионов Cr^{3+} до Cr^{6+} .

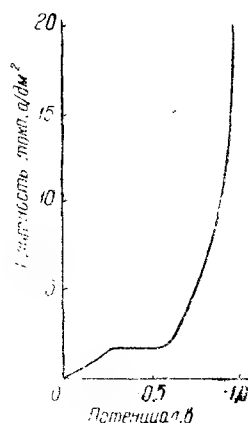


Рис. 85. Катодная поляризационная кривая хромового электролита.

Процесс хромирования отличается чрезвычайно низким катодным выходом по току (8—16%). Основная часть электрической энергии расходуется на побочные процессы—электролиз воды и восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} на катоде и окисление Cr^{3+} до Cr^{6+} на аноде.

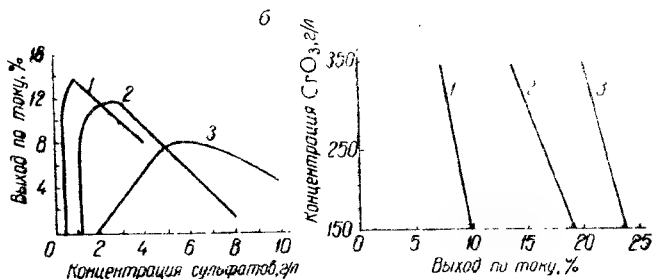


Рис. 86. Влияние концентрации CrO_3 и H_2SO_4 на выход по току:

а—влияние концентрации сульфатов на выход по току: 1—75 г/л CrO_3 ; 2—250 г/л CrO_3 ; 3—500 г/л CrO_3 ; б—влияние концентрации CrO_3 на выход по току: 1—15 а/дм²; 2—45 а/дм²; 3—120 а/дм².

Влияние концентрации CrO_3 и H_2SO_4 на выход по току показано на рис. 86. Как это видно из рис. 86, наилучшее соотношение хромового ангидрида и серной кислоты лежит

в пределах 100 : 1. При малых концентрациях CrO_3 получаются наибольшие выходы по току, но увеличивается напряжение на ванне. При больших концентрациях CrO_3 имеет место более низкий выход по току и большие потери электролита. Поэтому обычно останавливаются на растворах средних концентраций, содержащих 150—250 г/л CrO_3 .

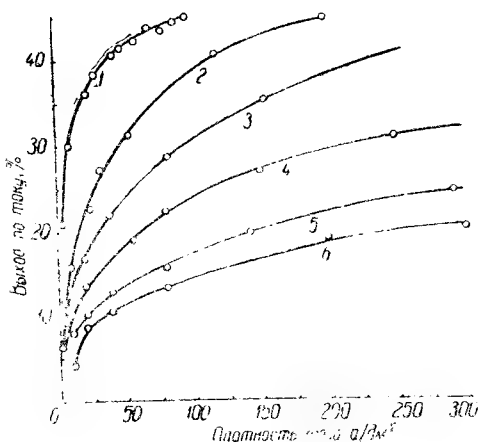


Рис. 87. Влияние катодной плотности тока и температуры на выход по току:

1—при 25°; 2—при 35°; 3—при 45°; 4—при 55°; 5—при 65°; 6—при 75°.

Температура и плотность тока оказывают сильное влияние на выход по току. С повышением температуры выход по току

снижается, а с повышением плотности тока—растет (рис. 87). Оба фактора взаимосвязаны. Каждой температуре соответствует определенный интервал плотностей тока, при котором получают блестящие осадки хрома. При более низких плотностях тока по-

лучаются матовые осадки хрома, получившие название «молочных», при более высоких—серые. Если плотность тока слишком низка для применяемой температуры, хром практически не выделяется (в этих условиях протекают только побочные процессы).

Незначительная катодная поляризация в растворах хромовой кислоты в пределах тех плотностей тока, которые обычно применяются, и рост выхода по току с плотностью тока объясняют чрезвычайно низкую рассеивающую способность хромового электролита.

Как уже отмечалось, при уменьшении температуры увеличивается катодный выход по току, но одновременно становится более узким интервал плотностей тока для блестящих осадков, наблюдается также увеличение их хрупкости. Поэтому обычно температуру электролита не опускают ниже 45° . Температура и плотность тока оказывают сильное влияние на одно из самых важных свойств электролитического хрома—его твердость. На рис. 88 показана зависимость твердости осадков хрома от температуры и плотности тока. Все кривые имеют максимум твердости, смещающийся в сторону более высоких температур с повышением плотности тока. Таким образом, изменяя режим электролиза, можно получить осадки хрома различной твердости.

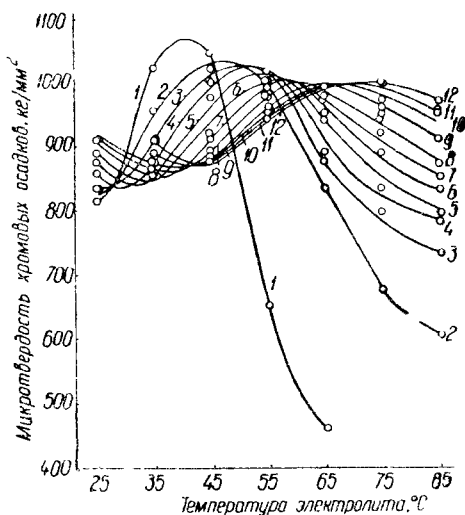


Рис. 88. Влияние температуры и плотности тока на микротвердость осадков хрома. Состав электролита (в г/л): CrO_3 —250; H_2SO_4 —2,5. Плотность тока (в а/дм²): 1—10; 2—20; 3—30; 4—50; 5—100; 6—150; 7—200; 8—250; 9—300; 10—350; 11—400; 12—500.

Кристаллическая структура осадков хрома настолько тонка, что может быть установлена лишь с помощью рентгеноструктурного анализа. По данным рентгеновских исследований, зерна блестящего хрома имеют размеры порядка 10^{-6} см. Для осадков хрома характерно образование трещин при определенных условиях электролиза. Трещины образуются ввиду больших внутренних напряжений, возникающих в осадках хрома. Напряжения растяжения, по данным П. П. Федотьева, Л. А. Гликмана и П. Л. Черновой, достигают $20-30 \text{ кг/см}^2$, они являются следствием превращения неустойчивой гексагональной модификации хрома в устойчивую, кубическую, что сопровождается уменьшением объема.

Блестящие осадки хрома характеризуются густой сеткой трещин. Молочные осадки не имеют трещин. Предполагается, что в этих условиях при электроосаждении образуются сразу кристаллы хрома кубической формы. Граница перехода от осадков блестящих к молочным и серым изображена на рис. 89. Вследствие высокой твердости хромовых покрытий механическая шлифовка матовых осадков затруднительна, и для защитно-декоративных целей предпочитают получать блестящие осадки непосредственно из электролита.

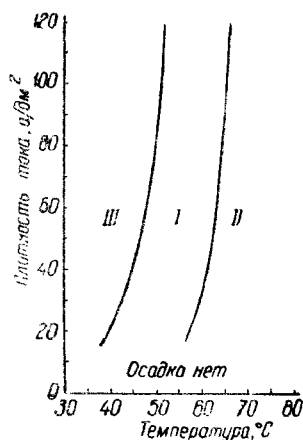


Рис. 89. Влияние плотности тока и температуры электролита на внешний вид покрытия:
I—блестящий хром; II—молочный хром; III—серый хром.

§ 3. Технология защитно-декоративного хромирования

Защитно-декоративному хромированию подвергают детали из стали, меди, латуни, алюминия. Так как блестящий хром обладает высокой пористостью, то обычно при декоративном хромировании стальные изделия предварительно покрывают медью и никелем для обеспечения коррозионной стойкости изделий. Нанесение меди и никеля про-

изводится по одной из двух технологических схем:

- 1) медь (осажденная в цианистом электролите)—медь (осажденная в кислом электролите)—никель—хром;
- 2) никель—медь (осажденная в кислом электролите)—никель—хром.

Блестящие хромовые покрытия могут быть получены непосредственно из электролита только при условии осаждения их на полированную поверхность.

Толщина слоев меди, никеля и хрома при защитно-декоративном хромировании в зависимости от условий службы изделий приводится в ГОСТ 3002—58. Она составляет в сумме 15—45 мк при толщине слоя хрома 1—2 мк. Несмотря на незначительную толщину осадка хрома (1—2 мк) при хромировании по подслою никеля, хром оказывает на покрытие положительное влияние, вследствие большей по сравнению с никелем твердости, износостойкости и химической стойкости.

Для нормального осаждения хрома требуется проработка электролита током в течение 3—4 час. из расчета 6—8 а·ч/л. Такая проработка позволяет накопить в электролите небольшое количество ионов Cr^{3+} (2—4 г/л), присутствие которых благоприят-

но сказывается на процессе осаждения хрома. Значительное накопление ионов Cr^{3+} в электролите суживает пределы, в которых получают блестящие осадки, и увеличивает напряжение на ванне. Для поддержания концентрации Cr^{3+} в нормальных пределах следует поддерживать отношение между катодной и анодной поверхностью в пределах от 2 : 1 до 3 : 2. В случае значительного накопления Cr^{3+} производится проработка электролита током в условиях, когда площадь анодов в несколько раз больше площади катодов.

Для осаждения блестящего хрома в защитно-декоративных целях применяют электролит следующего состава (в г/л):

CrO_3	250
H_2SO_4	2,5

Катодная плотность тока 10—25 $\text{a}/\text{дм}^2$, температура электролита 45—49°.

Для увеличения рассеивающей способности этого электролита рекомендуется добавка борной кислоты в количестве 10—15 г/л. Механизм ее действия пока не изучен. Такой электролит целесообразно использовать при декоративном хромировании рельефных изделий.

Было проведено много исследований по изучению условий осаждения хрома из холодных электролитов, содержащих ион фтора. Рекомендуется следующий электролит для холодного хромирования (в г/л):

CrO_3	150
H_2SO_4	0,6
NaF	10,0

Процесс ведут при 18—25° с катодной плотностью тока 5—10 $\text{a}/\text{дм}^2$. Выход по току составляет при этом 10—16%.

Основным недостатком холодных хромовых электролитов является их неустойчивость. В процессе электролиза содержание фтористой соли в электролите понижается, поэтому через каждые 150 а-ч/л пропущенного количества электричества необходимо корректировать электролит по содержанию NaF . Доброкачественные покрытия из этой ванны получаются только в тонких слоях. Аноды рекомендуется изготовлять из сплава, содержащего 93% свинца и 7% сурьмы.

Для декоративной отделки, а также для специальных целей (например, понижение коэффициента отражения света) применяются также черные осадки хрома.

В электролитах для «черного хромирования» не допускается наличие сульфатов.

Состав электролита для черного хромирования таков (в г/л):

CrO_3	250
NaNO_3	5

Процесс ведут при температуре электролита 20° с катодной плотностью тока 50 $\text{a}/\text{дм}^2$.

Вместо нитрата натрия NaNO_3 в электролит можно ввести кислоты: HBF_4 , CH_3COOH или H_2SeO_3 .

В последнее время стали вместо многослойного покрытия медь—никель—хром применять осаждение молочных осадков хрома, обладающих малой пористостью и, следовательно, хорошо защищающих металл от коррозии. Молочные осадки хрома осаждают непосредственно на сталь. Электролиты для этого имеют следующий состав (в $\text{г}/\text{л}$):

I. CrO_3	220—250	II. CrO_3	350—370
H_2SO_4	2,2—2,5	H_2SO_4	3—3,5

Электролит I работает при $70 \pm 1^\circ$ с катодной плотностью тока 25—35 $\text{a}/\text{дм}^2$; электролит II работает при 58—52° с катодной плотностью тока 20—25 $\text{a}/\text{дм}^2$.

Применяется также комбинированное двухслойное покрытие хромом—молочным и блестящим. Такое покрытие целесообразно применять для изделий, работающих в условиях высокой влажности. Хромирование производится последовательно в двух ваннах с одинаковым составом электролита: CrO_3 250 $\text{г}/\text{л}$, H_2SO_4 2,5 $\text{г}/\text{л}$. Первым осаждается слой молочного хрома при 70° и катодной плотности тока 30 $\text{a}/\text{дм}^2$, затем деталь переносят не промывая во вторую ванну, где осаждается блестящий хром при 50° и плотности тока 30—50 $\text{a}/\text{дм}^2$.

§ 4. Технология износостойкого хромирования

При износостойком хромировании толщина осадков достигает 0,3—0,8 мм. Подслой меди и никеля в этом случае не применяется. Износостойкое хромирование используется для покрытия новых деталей машин и инструментов, подвергающихся механическому износу в процессе работы, для восстановления изношенных деталей и для исправления деталей, размеры которых оказались заниженными при механической обработке.

Чаще всего износостойкому хромированию подвергаются стальные и чугунные детали машин. Для того чтобы уменьшить неравномерность толщины покрытия применяют дополнительные катоды, не проводящие ток экраны, аноды специальной формы, изоляцию части поверхности и т. д.

При износостойком хромировании особое внимание уделяется приспособлениям для заделки деталей в ванну. Приспособление должно создавать хороший контакт как с покрываемым изделием, так и с катодной штангой ванны. Сечение и контактная часть приспособления должны быть рассчитаны на прохождение тока требуемой силы.

Состав электролита при износостойком хромировании тот же, что и для декоративного хромирования. Однако, поскольку

менее концентрированные электролиты работают с большим выходом по току, то предпочтительнее вести процесс с разбавленным электролитом. Обычно для износостойкого хромирования применяют электролит, содержащий 200—230 г/л CrO_3 и соответственно 1,9—2,1 г/л H_2SO_4 . Процесс ведут при $55 \pm 1^\circ$ и катодной плотности тока 35—40 а/дм². Плотность тока в зависимости от формы изделия и от расстояния между электродами может быть доведена до 100 а/дм² при температуре электролита $67 \pm 1^\circ$.

Обычный электролитический хром плохо смачивается маслом, что при больших удельных давлениях приводит к «сухому» или «полусухому» трению, а это в свою очередь ведет к преждевременному выходу из строя трущихся деталей. Улучшение условий смазки обеспечивается применением пористого хромирования.

Процесс пористого хромирования является разновидностью износостойкого хромирования и заключается в дополнительной анодной обработке хромированной поверхности изделия с целью создания на ней большого числа пор и каналов, обеспечивающих хорошее распределение масла. В настоящее время покрытие пористым хромом широко используется для цилиндров и поршневых колец двигателей.

Анодное травление производится в хромовом электролите того же состава, что и для хромирования. Однако эту операцию целесообразно проводить в отдельной ванне, так как электролит быстро загрязняется железом. При анодной плотности тока 50 а/дм² и температуре 55—58° длительность травления находится в пределах 5—10 мин. Площадь пор (каналов) достигает при этом 30—35% от всей поверхности. После травления применяют шлифование для сглаживания поверхностной шероховатости.

Глава XVI

ЛУЖЕНИЕ

§ 1. Общие сведения

Осаждение олова применяется в гальванотехнике значительно реже, чем другие виды покрытий. Стойкость олова при воздействии органических кислот и безвредность его соединений для человеческого организма позволяют применять оловянные покрытия в пищевой промышленности. Лужение используется и в некоторых областях электротехники. В основном его применяют в следующих специальных случаях: изготовление белой жести (луженое железо) для консервной тары; защита от коррозии хозяйственных предметов, предназначенных для изготовления и хранения пищевых продуктов (котлов для варки пищи, молочных бидонов, чайников, кастрюль, мясорубок и др.); покрытие деталей прибо-

ров и электрических контактов для последующей пайки; защита медных проводов от действия на них серы в процессе вулканизации; герметизация свинчиваемых резьбовых соединений.

Оловянные покрытия наносятся горячим или электролитическим способом. Для изготовления белой жести применяется главным образом горячий способ, а при покрытии изделий—электролитический. Преимуществом электролитического способа является получение более равномерного осадка и более экономное расходование олова. Учитывая дефицитность и высокую стоимость олова, целесообразно, где это возможно, заменять горячий метод лужения электролитическим.

Защитные свойства оловянных покрытий, полученных электролитическим способом, ниже, чем покрытий, полученных горячим способом, однако свойства электроосажденных и оплавленных покрытий и покрытий, полученных горячим способом, примерно одинаковы.

Электролитическое лужение осуществляется в кислых и в щелочных электролитах. В щелочных электролитах олово находится в виде четырехвалентного, в кислых электролитах—в виде двухвалентного. Таким образом, при одинаковых плотностях тока и выходе по току осаждение олова в кислых электролитах протекает в 2 раза быстрее, чем в щелочных. Однако структура осадков из кислых электролитов получается более крупнокристаллической, а рассеивающая способность в них значительно хуже, чем в щелочных.

Поэтому для покрытия сложнопрофилированных изделий применяются щелочные электролиты, а для покрытия простых по форме и плоских изделий могут применяться и кислые электролиты.

§ 2. Лужение в кислых электролитах

Наиболее широко применяются сернокислые электролиты, в которых олово находится в виде двухвалентных ионов. Удовлетворительные по структуре осадки можно получить лишь при введении органических добавок (клей, фенол, крезол, сульфокрезоловая кислота и др.). В противном случае на поверхности катода наблюдается интенсивный рост изолированных игольчатых кристаллов (дендритов) (рис. 90).

Лучшие результаты дает применение неочищенного фенола или крезола. Это объясняется положительным влиянием содержащихся в технических продуктах смол и других примесей.

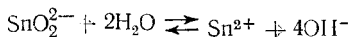
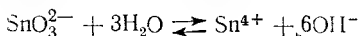
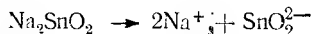
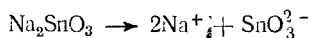
Рекомендуется следующий состав электролита (в г/л):

SnSO_4	40—50
H_2SO_4	100
Неочищенный, сульфированный крезол или сырая карболовая кислота	20—30
Клей столярный	2—3

Процесс ведут при температуре электролита 20—35° с катодной плотностью тока 2—4 а/дм² и выходом по току 90—95%. Для получения блестящих осадков в электролит добавляют камфору и фурфурол.

§ 3. Лужение в щелочных электролитах

Основными компонентами щелочных оловянных электролитов являются станнат натрия Na₂SnO₃ и едкий натр NaOH. Кроме того, в растворе при определенных условиях может присутствовать стannит натрия Na₂SnO₂. Оба соединения олова диссоциируют по схеме:

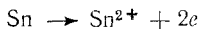


Соотношение концентраций станнита и станната определяется уравнением:

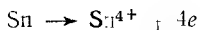


Более прочным является станнат натрия, благодаря чему равновесие сдвигается вправо, но ввиду близости потенциалов Sn/Sn²⁺, Sn/Sn⁴⁺ и Sn²⁺/Sn⁴⁺, оно устанавливается медленно. Присутствие Sn²⁺ в растворе станната натрия приводит к образованию губчатого осадка на катоде. Поэтому при приготовлении электролита особое внимание уделяется полному окислению ионов Sn²⁺.

На аноде при низкой плотности тока образуются ионы Sn²⁺:



При повышенной плотности тока, т. е. при более положительном потенциале растворение анода идет с образованием ионов Sn⁴⁺:



Если плотность тока еще повысить, то поверхность анода станет пассивной, растворение олова прекратится и начнется разряд гидроксильных ионов. Интервал плотностей токов, в котором

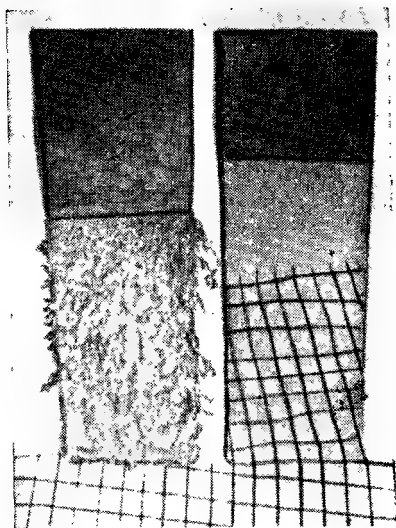
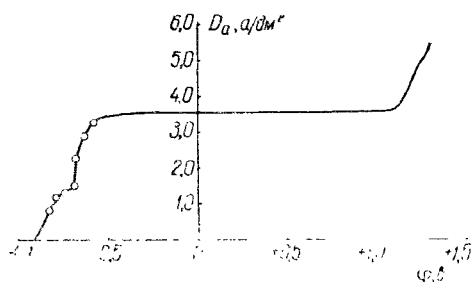


Рис. 90. Влияние органических добавок на внешний вид и структуру осадков олова.

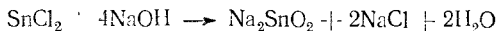
происходит преимущественное образование Sn^{4+} зависит от условий электролиза (концентрация щелочи, температура электролита и др.). Эти пределы плотностей токов легко найти на основании изучения анодных поляризационных кривых.

Из рис. 91 видно, что с повышением плотности тока до $1,2 \text{ а/дм}^2$ происходит плавное увеличение анодного потенциала и аноды растворяются с образованием Sn^{2+} ; цвет анодов при этом светло-серый. При плотности тока $1,2 \text{ а/дм}^2$ происходит скачок потенциала, что свидетельствует о частичном пассивировании анода. Аноды из светло-серых становятся золотистыми. В этих условиях проис-



ходит растворение олова с образованием Sn^{4+} . Этот процесс протекает в интервале $1,2 \div 3,6 \text{ а/дм}^2$. При плотности тока $3,6 \text{ а/дм}^2$ происходит еще один скачок потенциала и наступает полная пассивность анода. На аноде идет лишь процесс разряда гидроксильных ионов.

Для приготовления станната натрия берут хлорид олова или применяют анодное растворение олова в щелочи. Если взят хлорид олова SnCl_2 , то в подогретый водный раствор его вводят раствор едкого натра:



Образовавшийся в растворе станнит натрия Na_2SnO_2 окисляется в станнат Na_2SnO_3 введением перекиси водорода или посредством проработки электролита с запассивированными оловянными анодами. Проработка производится при анодной плотности тока $4\text{—}5 \text{ а/дм}^2$ и температуре $60\text{—}70^\circ$. В качестве катодов применяют стальные листы, поверхность которых должна быть в $4\text{—}5$ раз меньше поверхности анодов. С целью ускорения проработки рекомендуется помещать катоды в диафрагмы (пористые керамические сосуды), заполненные $3\text{—}5\%$ раствором NaOH . Это сокращает время проработки и предотвращает ненужный расход олова, осаждающегося на катодах.

Для приготовления раствора применяется также, как уже отмечалось, непосредственное анодное растворение металлического олова в растворе щелочи при плотности тока $4\text{—}5 \text{ а/дм}^2$. Катодами служат стальные или никелированные полосы, заключенные в пористые керамические сосуды (диафрагмы). Электролитом служит раствор NaOH . Растворение олова при указанной плотности тока происходит с образованием станната натрия.

Полученный тем или иным способом раствор станната натрия направляют на приготовление щелочного электролита (в *г/л*):

$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	50—100
NaOH	8—15

Процесс ведут при 70—80° с катодной плотностью тока 1,5—2,0 *а/дм²* и выходом по току 65—70%.

Во избежание образования губчатых осадков, что связано с появлением ионов Sn^{2+} , необходимо поддерживать полупассивное состояние анода. Для этого оловянный анод подвергают «формированию» при повышении анодной плотности тока до 4 *а/дм²*. После образования на аноде золотистой пленки, плотность тока снижается до 3 *а/дм²*. Покрытия из щелочного электролита осаждаются плотные, гладкие, без блеска.

§ 4. Оплавление оловянных покрытий

Пониженная химическая стойкость жести, полученной электролитическим способом, в пищевых средах по сравнению с горячей полудой, связана со значительной пористостью тонких осадков, что вызывает необходимость оплавления оловянных покрытий. При электролитическом лужении консервной жести с толщиной покрытия порядка 1 *мк* оплавление является обязательной операцией. Оплавлению легче поддаются осадки олова, полученные из щелочных электролитов. При оплавлении олова, осажденного из кислых электролитов, наблюдается склонность его к собиранию в капельки. Перед оплавлением производится обработка поверхности, покрытой оловом, 5—6% раствором флюса (3 вес. ч. хлорида цинка и 1 вес. ч. хлорида аммония). После этого изделие помещают на несколько секунд в печь и выдерживают при 550—600°. После оплавления изделие отмывают от остатков флюса и сушат горячим воздухом.

Для декоративных целей изделия подвергают оплавлению при 280—350° и охлаждению. После охлаждения производится повторное лужение тонким слоем в том же электролите. При этом тонкий слой олова выявляет структуру подслоя, что придаст поверхности узорчатый рисунок. Защитно-декоративные свойства покрытия улучшаются путем окраски цветными лаками.

Глава XVII СВИНЦЕВАНИЕ

Свинцовые покрытия применяются главным образом для защиты металлических изделий от действия серной или сернистой кислоты и их соединений. Толщина свинцовых покрытий колеблет-

ся от 20 до 1000 мк. Необходимость получения толстых слоев свинцового покрытия вызывается не только пористостью более тонких осадков, но также и малой твердостью и прочностью свинца.

Наиболее широкое применение в практике нашли борфтористоводородные и кремнефтористоводородные электролиты. Свинец выделяется из этих электролитов при небольшой катодной поляризации, поэтому катодные осадки имеют грубокристаллическую структуру. Увеличить катодную поляризацию и одновременно улучшить структуру можно введением свободной кислоты, а также желатина или клея.

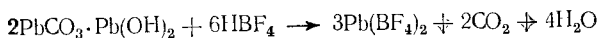
Борфтористоводородный электролит содержит следующие компоненты (в г/л):

$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$	180—200
Свободная HBF_4	40—45
Клей столярный	15—10

Процесс проводят при температуре электролита 15—20° с катодной плотностью тока 2—5 а/дм² и выходом по току 95—96%.

Для приготовления борфтористоводородного электролита в эбонитовом или пластмассовом сосуде готовят борфтористоводородную кислоту путем осторожного добавления борной кислоты к плавиковой.

Для получения $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ в борфтористоводородную кислоту вводят свинец в виде основного карбоната свинца или глета:



Может быть применен также кремнефтористоводородный электролит, который более дешев, чем борфтористоводородный. Состав его следующий (в г/л):

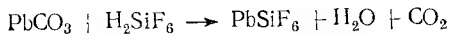
PbSiF_6	80—150
H_2SiF_6	20—10
H_3BO_3	5—8
Клей столярный	0,5—1,0

Процесс проводят при температуре электролита 15—25° с катодной плотностью тока 1,2 а/дм² и выходом по току 95—98%.

Приготовление H_2SiF_6 сводится к добавлению силикагеля (ГОСТ 3956—47) к концентрированной плавиковой кислоте плотностью 1,158 г/см³ из расчета 0,35 кг воздушно-сухого силикагеля на 1 л 50%-ной плавиковой кислоты. Применять вместо силикагеля кварцевый песок не рекомендуется.

В приготовленный раствор H_2SiF_6 загружают глет или карбонат свинца.

Растворение углекислого свинца идет согласно реакции:



Наросты на краях осадков и значительное газовыделение свидетельствуют о высокой плотности тока или избытке свободной кислоты. Кремнефтористоводородная кислота склонна к гидролизу, в результате которого выпадают гель кремневой кислоты и свинцовые соли и выделяется HF.

Глава XVIII

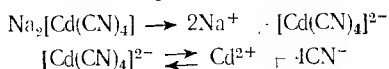
КАДМИРОВАНИЕ

Кадмиевое покрытие, так же как и цинковое, применяется главным образом для защиты черных металлов от коррозии. Однако, если цинковое покрытие почти при всех условиях является анодным покрытием, то кадмиевое покрытие в одних условиях может быть анодным, а в других—катодным. В растворах, содержащих хлориды, кадмий является анодом по отношению к железу. Поэтому кадмиевые покрытия могут применяться для защиты изделий, работающих в морских условиях. Этому благоприятствует также и то обстоятельство, что кадмий химически устойчивее цинка.

Высокая пластичность кадмиевого покрытия используется при покрытии резьбовых деталей; этим обеспечивается герметичность резьбовых соединений.

Как и цинк, кадмий осаждается из кислых и цианистых электролитов. В первых он вследствие незначительной катодной поляризации проявляет стремление к образованию грубокристаллической структуры, поэтому гладкие осадки удастся получить только при введении специальных органических добавок (например, клея). Из цианистых электролитов выделяются прочно сцепленные с основой мелкозернистые осадки. Кроме того, эти электролиты обладают более высокой рассеивающей способностью по сравнению с кислыми электролитами. Этим объясняется более широкое применение в промышленности цианистых электролитов.

В цианистом электролите кадмий находится в растворе в виде комплексного соединения $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, диссоциация которого может быть схематично изображена так:



Благодаря прочности комплексного соединения потенциал выделения кадмия сильно сдвинут в сторону электроотрицательных значений по сравнению с потенциалом в кислом электролите; тем самым создаются условия для образования мелкозернистой структуры. Рассеивающая способность кадмиевого электролита вследствие высокой поляризуемости и снижения выхода по току в зависимости от плотности тока весьма хорошая.

Для улучшения работы цианистого кадмиевого электролита в его состав вводят специальные добавки: сульфаты натрия и никеля, сульфированное касторовое масло. Добавки сульфата никеля и сульфированного масла дают возможность получать гладкие и полублестящие осадки кадмия. В электролите всегда содержится некоторое количество карбонатов. В электролитах, не содержащих карбонатов, покрытия получают темными и полосчатыми при всех плотностях тока. После добавления карбонатов осадки становятся светлыми и мелкозернистыми.

Хорошего качества осадки могут быть получены из электролита следующего состава (в г/л):

KCN (в пересчете на металл)	40
NaCN (общий)	120—150
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	50
NiSO ₄ ·7H ₂ O	1,0—1,5
Сульфированное касторовое масло	10

Процесс ведут при температуре электролита 18—40° с катодной плотностью тока 1—4 a/dm^2 и выходом по току 95—96%.

Этот электролит, как и другие цианистые электролиты, весьма токсичен.

Для повышения коррозионной стойкости кадмиевого покрытия применяется пассивирование его в растворе, содержащем (в г/л):

CrO ₃	150
H ₂ SO ₄	4

Пассивирование проводят при 15—20° в течение 0,5—1 мин. Образующаяся окисная пленка разрушается при промывке изделий в горячей воде, поэтому промывка пассивированных деталей производится холодной водой, а сушка теплым воздухом.

Глава XIX ЖЕЛЕЗНЕНИЕ

В защитных и декоративных целях железнение не применяется. Процесс железнения получил наибольшее распространение в полиграфической промышленности для увеличения срока службы медных клише или печатных досок. Кроме того, его применяют для восстановления размеров изношенных деталей сельскохозяйственных машин, двигателей внутреннего сгорания судового типа, автомобилей и т. д. Для повышения поверхностной твердости и износоустойчивости детали после железнения подвергают цементации с последующей закалкой и отпуском.

К специфическим случаям применения железнения следует отнести покрытие железом пластинок твердого сплава перед напайкой их на инструмент для предохранения от окисления и улуч-

шения прочности сцепления, закрепление алмазной крошки на стальной ленте, а также покрытие стальных изделий перед оксидированием. Предварительное железнение можно применять при горячем лужении чугуна.

При электроосаждении железа, так же как и при осаждении никеля, имеет место значительная химическая поляризация. С повышением температуры катодная поляризация уменьшается, что благоприятно сказывается на выходе металла по току.

Вследствие близости потенциалов выделения железа и водорода и незначительного перенапряжения водорода на железе процесс железнения очень чувствителен к концентрации ионов водорода. С уменьшением рН электролита выход по току резко падает.

Железо может находиться в электролите в виде Fe^{2+} и Fe^{3+} . Процесс протекает нормально в отсутствие ионов Fe^{3+} . Появление Fe^{3+} ухудшает качество осадков и снижает выход по току. Свежий электролит прорабатывают током до полного восстановления ионов Fe^{3+} . Во избежание их появления нельзя применять перемешивания раствора воздухом.

Для железнения применяют сернокислые, хлористые и смешанные электролиты. Эти электролиты подразделяются на холодные и горячие. Сернокислые холодные электролиты дают осадки железа повышенной твердости и хрупкости, в противоположность горячим, в особенности хлористым, где осаждается более пластичное, мягкое железо, близкое по своим механическим характеристикам к меди. Повышенная хрупкость железа, полученного на холоду, объясняется способностью железа поглощать водород. В железе, осажденном при комнатной температуре, содержание водорода достигает почти 0,1%, в то время как осадок из горячего хлористого электролита содержит лишь 0,002% водорода.

Плотные и гладкие осадки железа можно получить при использовании электролита следующего состава (в г/л):

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	420
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	100

Процесс проводят при температуре 18—70° с катодной плотностью тока 3—12 а/д.м² и рН=2,2—3,0. Выход по току при этом 70—90%.

Повышение температуры электролита и возрастание концентрации железного купороса позволяют значительно увеличить скорость осаждения. В этих условиях осадки железа получаются более пластичными и с меньшими внутренними напряжениями. Всема пластичные осадки железа, приближающиеся по своим механическим свойствам к меди, получаются из следующего электролита (в г/л):

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	350—500
NaCl	80—100
HCl	0,5—2

Процесс ведут при 90—95° с катодной плотностью тока 10—20 а/дм^2 и выходом по току 90—98%.

При введении в такой электролит некоторых органических веществ можно получать осадки электролитического железа с повышенным содержанием углерода. Так, железные покрытия с содержанием углерода 0,7—0,8% можно получить из электролита приведенного состава с добавкой 60—70 г/л глицерина и 30—40 г/л сахара. Покрытия из этих электролитов принимают закалку.

В качестве анодов при железнении используют пластины из малоуглеродистой стали с содержанием углерода до 0,1%. Растворение анодов сопровождается образованием нерастворимого шлама (состоящего из углерода, серы и других примесей), который, попадая на катод, приводит к сильной шероховатости покрытия. Во избежание этого аноды заключают в диафрагмы (чехлы) из стеклянной ткани.

Глава XX

СЕРЕБРЕНИЕ

Серебро широко применяется в гальванической практике для защитно-декоративных целей (ювелирные изделия, столовые приборы, музыкальные инструменты и т. д.), для повышения поверхностной электропроводности токонесущих деталей высокочастотной электроаппаратуры и уменьшения переходного сопротивления электрических контактов. Серебро обладает высоким коэффициентом отражения света (95%), поэтому серебрению в ряде случаев подвергают фары, рефлекторы, металлические зеркала. Однако коэффициент отражения со временем падает, так как серебро темнеет в атмосфере, содержащей даже незначительные количества сероводорода, покрываясь налетом сернистого серебра. Серебрение применяют также для защиты от коррозии химической посуды и приборов, работающих в щелочных средах.

В большинстве случаев серебрению подвергают изделия из меди и ее сплавов. На стальные изделия перед серебрением рекомендуется наносить слой меди. Для серебрения применяют в основном цианистые электролиты.

При погружении изделий в цианистые электролиты для серебрения происходит контактное осаждение серебра, ухудшающее сцепление покрытия с основой. Для обеспечения надежного сцепления с покрытием изделия из меди и ее сплавов подвергают предварительному амальгамированию.

Амальгамирование осуществляют погружением изделий на 3—5 сек. в раствор состава: 5—10 г/л $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и 15—25 г/л KCN . С этой же целью применяют осаждение серебра последовательно в двух электролитах. Первоначально осаждают тонкий слой серебра в электролите с пониженной концентрацией серебра и большой концентрацией цианида калия, после этого наносят слой не-

обходимой толщины в обычном электролите. Для предварительного серебрения стальных изделий рекомендуется следующий электролит (в г/л):

AgCl	1
NaCN	90

Процесс проводят при 18—25° с катодной плотностью тока 1,5—2 а/дм². Продолжительность обработки составляет 0,5—1 мин.

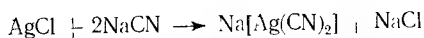
После предварительного серебрения применяют более концентрированный электролит (в г/л):

AgCl	30—40
NaCN (общий)	40—55
Na ₂ CO ₃	25—30

Процесс ведут при 18—25° с катодной плотностью тока 0,3—0,6 а/дм² и выходом по току 95—100%.

Осаждение ведут с применением серебряных анодов. Циркуляция электролита и подогрев до 30—40 позволяют повысить плотность тока до 1,5—2 а/дм². Рассеивающая способность электролита высокая.

Серебряный электролит готовят из свежесосажденного промытого хлорида серебра. Осадок AgCl растворяют в избытке NaCN (или KCN):



Затем в раствор добавляют небольшое количество карбоната натрия.

Для получения блестящих осадков серебра в электролит для серебрения добавляют 1 г/л тиосульфата натрия или 1,5—2 мг/л сероуглерода.

При серебрении током переменной полярности используются электролиты, не отличающиеся от применяемых при серебрении постоянным током. По одному из рекомендуемых режимов полный период составляет 6 сек. Катодный период—5 сек. Анодный период—1 сек. Плотность тока на деталях 2—3 а/дм². При таком режиме удается получать блестящие покрытия.

Для повышения твердости и износоустойчивости серебряных покрытий в электролит вводят соли никеля, кобальта, сурьмы или кадмия. По данным Н. П. Федотьева, П. М. Вячеславова и Е. Г. Кругловой, наилучшие результаты получаются при введении в электролит солей сурьмы и кадмия. Эти металлы осаждаются на катоде совместно с серебром, образуя сплавы. Уже присутствие следов сурьмы в серебре в 1,5 раза повышает твердость покрытия и в 3 раза износоустойчивость (при истирании по никелю). Такие покрытия можно получить при введении в цианистый электролит вышеуказанного состава 10—25 г/л сурьмяновиннокислого (антимонилтарtrat) калия $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

и 60—90 г/л сегнетовой соли. Допустимая плотность тока 0,5 а/дм².

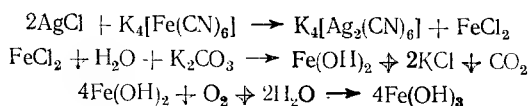
Помимо цианистых, для серебрения используются также железисто-синеродистые электролиты.

Рекомендуемый состав такого электролита (в г/л):

AgCl	40
K ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O	200
K ₂ CO ₃	20

Процесс проводят при температуре электролита 15—18° с катодной плотностью тока 0,5—1,5 а/дм².

Поташ и желтую кровяную соль (железисто-синеродистый калий) растворяют отдельно и нагревают до кипения. Оба раствора сливают в сосуд, где находится свежесажженный хлорид серебра, и кипятят в течение 1,5—2 час. (защитив от прямого света). При этом происходят следующие реакции:



Коричневый осадок гидроокиси железа Fe(OH)₃ отфильтровывают. Электролит обладает хорошей рассеивающей способностью; выход по току около 100%. Аноды серебряные.

Предложены кроме этого электролиты на основе иодистых, тиосульфатных и аммиачных соединений.

Для предохранения поверхности серебряных покрытий от потемнения серебро подвергают дополнительной обработке. С этой целью изделия, покрытые серебром, пассивируют в 1% растворе K₂Cr₂O₇ в течение 15—20 мин. при 18—25° и периодическом перемешивании. Величину pH поддерживают в пределах 3,0—4,5. Кислотность корректируют добавкой хромового ангидрида. Пассивная пленка бесцветна.

Вместо пассивирования применяют также нанесение пленки гидроокиси бериллия. Для этого берут раствор 2,2—2,4 г/л BeSO₄. При этом pH=5,6—5,8. Процесс ведут при 18—25° с катодной плотностью тока 0,005—0,01 а/дм². Продолжительность электролиза составляет 30 мин. Аноды применяются из нержавеющей стали. Окисная пленка, полученная таким способом, имеет радужный оттенок и трудно поддается пайке.

Глава XXI

ЗОЛОЧЕНИЕ

По своим высоким декоративным свойствам золотые покрытия выделяются среди прочих металлических покрытий. Золото отличается высокой химической стойкостью и не тускнеет с течением

времени. Несмотря на высокую стоимость, золотые покрытия имеют достаточно широкое применение. Кроме ювелирного дела и часового производства, золотые покрытия применяют и для специальных целей—защиты от коррозии точных приборов или отдельных деталей. Недостатком золотых покрытий является их малая твердость.

Для золочения применяют главным образом цианистые и реже железистосинеродистые электролиты. Предварительного амальгамирования не требуется. В целях экономии стараются применять минимальные концентрации золота. Электролит готовят растворением золота в царской водке с последующим выпариванием хлорида золота AuCl_3 до сиропообразного состояния. Хлорид золота переводят в гремучее золото—для этого на каждый грамм золота добавляют 10 мл раствора аммиака (25%). Гремучее золото легко растворяется в цианиде калия. Для золочения может быть использован электролит следующего состава (в г/л):

Золото в виде комплексной соли $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ в пересчете на	
металлическое	4
KCN	15

Процесс проводят при температуре электролита $60\text{--}70^\circ$ с катодной плотностью тока $0,2\text{--}0,3 \text{ а/дм}^2$ и выходом по току $60\text{--}80\%$.

Аноды золотые, но могут быть использованы графитовые и из платиновой проволоки.

При увеличении содержания золота в электролите до $15\text{--}25 \text{ г/л}$ катодная плотность тока может быть повышена до $2\text{--}3 \text{ а/дм}^2$.

Для уплотнения покрытие крацуют латунными щетками и полируют с помощью стальных полировальников. Основное преимущество полировальников по сравнению с полировкой на кругах заключается в сведении к минимуму потерь золота.

С целью повышения твердости и износоустойчивости золотых покрытий в электролит вводят добавки солей меди, никеля, кобальта, сурьмы и других металлов.

При работе с железистосинеродистым электролитом можно применять следующий состав (в г/л):

Au (в пересчете на металл)	1,5
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15
Na_2CO_3	15

Процесс ведут при температуре электролита 50° с катодной плотностью тока $0,1\text{--}0,2 \text{ а/дм}^2$ и выходом по току $25\text{--}35\%$.

Для уменьшения потерь золота с промывными водами его улавливают с помощью ионнообменной смолы. Смолу сжигают, а золото извлекают из золы обычными химическими методами.

Глава XXII

ПОКРЫТИЕ СПЛАВАМИ

§ 1. Общие сведения

Иногда необходимо получить покрытие не из чистых металлов, а из сплавов. В настоящее время известно более 100 различных сплавов, получаемых электролитическим методом. Интерес к сплавам объясняется возможностью получения материалов с новыми физико-химическими и механическими свойствами. При этом может быть также достигнута экономия более дорогого металла. Например, осаждение медноцинкового сплава (70% Cu и 30% Zn) на сталь обеспечивает прочность сцепления ее с резиной. Замена золотого покрытия сплавом Au—Cu дает возможность увеличить твердость в 2—3 раза при одновременной экономии золота.

Сплавы Zn—Sn и Zn—Cd характеризуются высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, что позволяет рекомендовать их в качестве покрытия взамен цинкования при работе изделий в тяжелых условиях. Часто осаждение металла облегчается добавлением второго компонента, например, молибден, вольфрам, не осаждаемые в чистом виде, легко осаждаются совместно с никелем и кобальтом.

Для совместного выделения на катоде двух или больше металлов необходимо достижение потенциала, достаточного для выделения каждого из них. В растворах простых солей лишь немногие металлы имеют близкие потенциалы, что и позволяет осуществить их совместное выделение, например, никель и кобальт в сернокислых растворах, свинец и олово в борфтористоводородных растворах. Если потенциалы металлов отличаются слишком сильно, то совместное осаждение их из смешанных растворов простых солей оказывается невозможным. Примером может служить совместное осаждение сплава Cu и Zn. Для получения раствора, в котором оба металла имели бы одинаковый потенциал необходимо, чтобы отношение активностей $a_{\text{Zn}} : a_{\text{Cu}}$ было равным 10^{38} . Такое соотношение активностей в растворе простых солей не имеет реального смысла.

При замене простых солей комплексными представляется возможным сблизить потенциалы металлов. Так, осаждение сплава Cu—Zn становится возможным при использовании цианистых растворов, где при плотности тока $0,5 \text{ а/дм}^2$ потенциалы выделения меди и цинка отличаются только на 25 мв. Сближение потенциалов может быть объяснено большей прочностью иона $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ по сравнению с ионом $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и большей степенью поляризации меди по сравнению с поляризацией цинка в этих растворах.

Сближение потенциалов может происходить также за счет эффекта деполяризации при соосаждении металлов. Деполяриза-

ция особенно заметно проявляется в том случае, если совместно осаждающиеся металлы образуют сплав типа твердого раствора или химического соединения. Значительный эффект деполяризации имеет место при совместном осаждении вольфрама с металлами подгруппы железа, при соосаждении меди и цинка и в ряде других процессов. Деполяризация наблюдается не только в результате взаимного влияния соосажающихся металлов, но и при взаимодействии металла покрытия и основы.

Так, по-видимому, этим обстоятельством объясняется возможность осаждения титана в тонких слоях на медной подложке. Подтверждением этому служит падение выхода по току по мере утолщения осадка.

При совместной электрокристаллизации двух или более металлов из водных растворов так же как и при кристаллизации из расплавленного состояния может происходить как раздельная кристаллизация обоих компонентов с образованием механической смеси, так и образование твердых растворов и химических соединений.

Рядом исследователей было установлено, что фазовый состав гальванически осажденных сплавов может в некоторых случаях значительно отличаться от фазового состава, ожидаемого на основании диаграммы состояния.

Так, Тамман и Зауэрвальд, а позднее А. И. Стабровский, измеряя потенциалы медноцинковых и меднокадмиевых сплавов, осажденных электролитически, показали, что эти сплавы ведут себя электрохимически отлично от таких же сплавов, полученных при кристаллизации из расплавленного состояния. Кроме того, было установлено, что состав электролита и режим процесса оказывают существенное влияние на структуру и свойства получающихся сплавов.

Например, установившийся потенциал латуней, содержащих 52—65% меди и полученных сплавлением, лежит в пределах $+0,038 \div +0,156$ в, а медноцинковый сплав, содержащий 56—57% меди и осажденный из щавелевокислого электролита с добавкой желатина, имеет потенциал $-0,572$ в, в то время, как тот же сплав, осажденный из цианистого электролита, имеет потенциал $+0,067$ в.

Наиболее распространенными методами исследования структур сплавов являются рентгеноструктурный и микроскопический.

Раубом подробно изучены сплавы меди, серебра, золота. Как показывают рентгеноструктурные исследования висмут не оказывает влияния на константу решетки меди. Оба металла кристаллизуются раздельно, образуя механическую смесь как и при кристаллизации из расплавов.

В случае легирования меди цинком имеет место расширение решетки меди, указывающее на образование твердого раствора. Тщательные рентгеноструктурные исследования всей системы

сплавов Cu—Zn показывают, что границы фазовых полей для рекристаллизованных и гальванических сплавов почти совпадают.

Свинец по диаграмме состояния практически нерастворим в меди, но в гальванических сплавах константа решетки меди увеличивается, что говорит о наличии твердых растворов.

Пропорциональное увеличение константы решетки наблюдается и в случае сплава Cu—Sb, где также происходит образование твердого раствора.

Гальванические сплавы Cu—Sn обнаруживают, как и сплавы Cu—Pb и Cu—Sb, значительные изменения кристаллической решетки.

Наряду с кубической гранецентрированной решеткой меди и тетрагональной решеткой олова обнаружены еще две промежуточные фазы (рис. 92).

Установлено отсутствие ϵ -фазы у гальванических сплавов, но зато наблюдается δ -фаза, которая у металлургических сплавов появляется по диаграмме состояния выше 450° . Эта δ -фаза представляет собой большие гранецентрированные кубические ячейки с 852 атомами. В богатых оловом сплавах появляется другая промежуточная фаза —

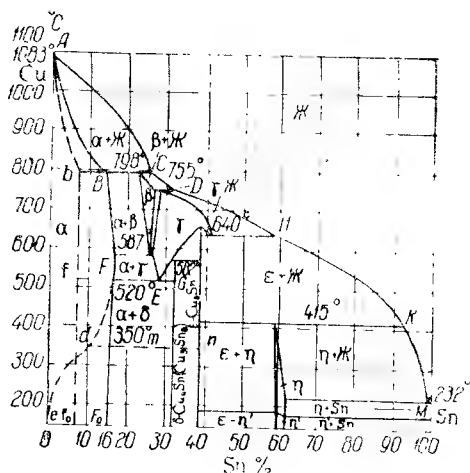


Рис. 92. Система Cu—Sn.

гексагональная η -фаза. Кроме упомянутого отсутствия в гальванических сплавах ϵ -фазы, обращает на себя внимание тот факт, что образование твердых растворов в области α -фазы у гальванических сплавов происходит до значительно большего содержания олова, чем у металлургических сплавов, находящихся в состоянии равновесия. Предел насыщения твердого раствора (α -фаза) у гальванических сплавов составляет приблизительно 14—17% Sn, в то время, как у рекристаллизованных сплавов при 200° он равен примерно 2%.

Весьма интересны результаты рентгеноструктурного исследования сплавов серебра. Для сплавов Ag—Cd значения константы решетки изменяются в широких пределах. В некоторых опытах наблюдается не совсем ясное расширение решетки серебра, в других — расширение решетки соответствует образованию твердых растворов. Было установлено, что подобные изменения в значениях константы решетки серебра связаны с составом электролита

и прежде всего с наличием или отсутствием в электролите органических добавок. По имеющимся данным при соосаждении цинка и серебра не происходит образования твердых растворов. Константа решетки сплава Ag—Zn лежит около константы решетки чистого серебра.

Свинец и висмут по диаграмме состояния мало растворимы в серебре при комнатной температуре—предел насыщения серебра равен примерно 0,1%. Однако при гальваническом осаждении этих сплавов можно получить твердые растворы со значительно большими концентрациями свинца и висмута.

Так, максимальное по диаграмме состояния насыщение свинца, равное при 650° 5,2%, превышает почти вдвое.

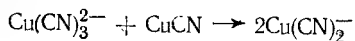
Исследования сплавов Au—Cu и Au—Ag показывают, что литые и отожженные сплавы образуют непрерывный ряд твердых растворов. Значения постоянных решеток литых и гальванических сплавов Au—Ag также совпадают, что говорит об образовании твердых растворов не только при кристаллизации из расплавленного состояния, но и при электрокристаллизации.

Изучение поляризационных кривых и сравнение их с данными рентгеноструктурного анализа показывает, что раздельная кристаллизация металлов с образованием сплава—смеси происходит, как правило, в тех случаях, когда потенциалы выделения металлов весьма далеко отстоят друг от друга. В случае же, если потенциалы выделения отдельных металлов очень близки и выделение их происходит уже при малых плотностях тока, следует ожидать образования твердых растворов.

В некоторых случаях путем изменения состава электролита и режима электролиза удастся сблизить потенциалы металлов настолько, что выделявшиеся раздельно металлы образуют при этих условиях частично или полностью твердые растворы.

Так уже отмечалось, что структура электроосажденных серебрянокадмиевых сплавов, полученных из цианистых электролитов, в отсутствие органических блескообразователей характеризуется наличием двух фаз; введение в электролит ализаринового масла приводит к образованию однофазного твердого раствора.

При совместной электрокристаллизации золота и меди, как уже отмечалось, не происходит образования твердых растворов, так как одновременный разряд меди и золота наступает только после прохождения области предельного тока для золота и достижения потенциала осаждения меди. Проведенные Раубом исследования показывают, что возможно частичное образование твердых растворов, если максимально разрушать комплексный ион $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ путем добавки CuCN



но и тогда образование твердых растворов происходит неполно, причем содержание гетерогенно кристаллизующейся меди линейно

растет с ростом содержания меди в осадке. При общем содержании меди в осадке в количестве $\sim 20\%$ в среднем около 12% меди осаждается гетерогенно.

Отмеченное для ряда сплавов метастабильное, термодинамически неустойчивое состояние может быть изменено путем отпуска. При отпуске (обычно в пределах температур $200-500^\circ$) наблюдается выделение избыточного компонента, находящегося в пересыщенном твердом растворе с понижением предела растворимости до нормальной, отвечающей диаграмме состояния. В сплавах с промежуточными фазами отмечается при этом появление отсутствующих фаз.

Электроосажденные сплавы под микроскопом весьма часто обнаруживают слоистое строение. Толщина слоев может сильно колебаться от микрона до нескольких десятков и даже сотен микрон. После термообработки слоистость исчезает и сплавы приобретают структуру, характерную для нормальных литых и отожженных сплавов.

§ 2. Латунирование

Осаждение сплава $\text{Cu}-\text{Zn}$ является одним из старейших гальванических процессов. Однако, если раньше этот сплав широко использовался в качестве подслоя под никель или серебро, то в настоящее время его применяют для увеличения прочности сцепления между сталью и резиной.

Латунные покрытия имеют и самостоятельное применение, так как хорошо противостоят коррозии во многих средах. Совместное осаждение меди и цинка, потенциалы которых разнятся более чем на 1 в , как уже отмечалось, возможно лишь из растворов комплексных солей, где потенциалы меди и цинка сближаются. В $0,1\text{ М}$ растворе $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ при 18° равновесный потенциал меди равен $-0,9\text{ в}$, в $0,1\text{ М}$ растворе $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ потенциал цинка равен $-1,1\text{ в}$. Кроме того, наблюдается небольшой эффект деполаризации. Таким образом, оказывается возможным осаждать сплав $\text{Cu}-\text{Zn}$ из цианистых электролитов.

Для осаждения латуни состава $70\%\text{ Cu}$ и $30\%\text{ Zn}$ рекомендуют следующий электролит (в г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (соль Шевреля)	40—42
ZnO	6—6,5
NaCN (общий)	75—78
в том числе свободный	10
Аммиак (25% раствор)	1

Процесс ведут при $28-30^\circ\text{C}$ с катодной плотностью тока $0,4\text{ а. дм}^2$ и анодной плотностью тока $0,2\text{ а. дм}^2$; pH $10,5-11,5$. Аноды—латунь марки Л62 или Л68.

Наиболее сильное влияние на химический состав латунных покрытий оказывает концентрация свободного цианида и темпе-

ратура. С повышением концентрации цианида в электролите уменьшается содержание меди в катодном сплаве. Наоборот, с увеличением температуры содержание меди в осадке возрастает.

Введение в электролит небольшого количества аммиака благоприятно влияет на постоянство химического состава осадка. Уже при добавке 1 г/л NH_4OH состав осадка остается постоянным при значительных изменениях плотности тока и при различном соотношении $\text{Cu} : \text{Zn}$ в электролите.

Сульфат натрия, накапливающийся в электролите в результате окисления сульфита (при приготовлении медного цианистого комплекса через соль Шевреля) или специально добавляемый в электролит, несколько понижает его электрическое сопротивление. Введение в электролит до 20 г/л Na_2SO_3 не оказывает влияния на качество осадка, но, являясь восстановителем, сульфит уменьшает расход цианида.

В качестве добавок, повышающих блеск, применяют также карбонат никеля (1—2 г/л), роданистые соли, а также некоторые органические соединения (сульфокрезоловая кислота и ее соли). Сегнетова соль позволяет интенсифицировать процесс. При содержании в электролите 60 г/л сегнетовой соли катодная плотность тока равна 1—2 а/дм².

§ 3. Бронзирование

Процесс электролитического покрытия бронзой—процесс сравнительно новый, лишь в последнее время получивший промышленное применение.

Покрытие, содержащее 2—3% Sn, по окраске напоминает медь, при содержании в нем 15—20% Sn окраска становится золотисто-желтой, а при содержании свыше 35% Sn цвет покрытия становится белым.

В настоящее время применяют бронзовые покрытия двух составов, содержащие 10—20% и 40—45% Sn. Осаждение бронзовых покрытий ведут только из цианистых электролитов. Гальванические бронзовые покрытия, содержащие 15—20% Sn, применяются исключительно с целью защиты от коррозии. Так, изделия, работающие в пресной воде при высоких температурах, сохраняются дольше, чем оцинкованные. Гальваническое покрытие белой бронзой, содержащей 40—45% Sn, применяется для защитно-декоративных целей. Высокооловянистая бронза имеет белый цвет и по внешнему виду напоминает серебро, но, в отличие от последнего, обладает высокой твердостью. Твердость белой бронзы в 5—6 раз выше твердости меди. Белая бронза прекрасно полируется и хорошо отражает свет. Коэффициент отражения ее составляет 65—66%, т. е. выше, чем у хрома, и приближается к серебру. Сплав хорошо переносит атмосферное воздействие, устойчив по отношению к сернистым соединениям (в отличие от серебра),

удовлетворительно противостоит действию органических кислот, входящих в состав пищевых продуктов.

Проверка коррозионной стойкости белой бронзы в растворе NaCl показала, что защитная способность покрытия в этих условиях очень низкая. Объясняется это наличием в покрытии большого количества трещин, пересекающих осадок в различных направлениях.

Для покрытия бронзой рекомендуются два электролита следующего состава (в г/л):

	Электролит I	Электролит II
Медь (в виде комплексной цианистой соли)	15—18	8—12
Олово (в виде станината натрия)	23—18	40—45
NaOH	9—10	8—20
KCN	26—28	8—15

Осаждение бронзы из электролита I ведут при 60—65° с катодной плотностью тока 2—3 а/дм² и с анодной—2,7—3 а/дм². При этом выход по току составляет 70—75%. Катодный осадок содержит 15—20% Sn.

Осаждение бронзы из электролита II проводят при 60—65° с катодной плотностью тока 1,5—3 а/дм² и с анодной—1,5—2 а/дм². Выход по току равен 65—70%. Электролит II применяется для осаждения белой бронзы (40—45%). В обоих случаях применяют бронзовые или отдельные (медные и оловянные) аноды.

§ 4. Осаждение сплава Pb—Sn

Способ электролитического осаждения сплава Pb—Sn получил широкое применение. Покрытие сплавом Pb—Sn используется для защиты от коррозии, в качестве антифрикционного покрытия и в качестве покрытия, облегчающего пайку деталей. Близость стандартных равновесных потенциалов олова $\varphi_{\text{Sn/Sn}^{2+}} = -0,14$ в и свинца $\varphi_{\text{Pb/Pb}^{2+}} = -0,13$ в позволяет совместное осаждение этих металлов из смешанных растворов простых солей.

Обычно в промышленности употребляют сплавы, содержащие от 5 до 60% Sn.

Свинцовооловянистые покрытия могут быть получены из борфтористоводородных, кремнефтористоводородных и фенилсульфоновых электролитов. Промышленное применение пока нашли лишь первые два электролита. Для осаждения сплава Sn—Pb марки ПОС-40 (40% Sn) приведем электролиты двух составов (в г/л):

	Электролит I	Электролит II
Свинец (в пересчете на металл)	45—50	45—60
Олово (в пересчете на металл)	40—50	35—45
HBF ₃	40—75	—
H ₂ BO ₃	25—35	—
H ₂ SiF ₆	—	60—100
Клей	3—5	1

Оба процесса проводят при 18—25°. Катодная плотность тока для электролита I составляет 0,8—1 a/dm^2 , для электролита II— $4 \div 5 a/dm^2$, анодная плотность тока одинакова— $1 \div 3 a/dm^2$. В первом случае в качестве анодов используют сплав олова со свинцом, во втором—раздельные (оловянные и свинцовые).

Наиболее простой способ приготовления электролита заключается в проработке свинцового борфтористоводородного или кремнефтористоводородного электролита с оловянными анодами до тех пор, пока на катоде не начнется выделение сплава требуемого состава. При этом оловянные аноды заменяют на аноды из сплава или используются комбинированные аноды.

§ 5. Осаждение сплава Sn—Zn

Осаждение сплава Sn—Zn стали применять в настоящее время широко, так как это покрытие обладает более высокими защитными свойствами, чем цинковое. Изделия, покрытые этим сплавом, можно применять в условиях тропического климата, т. е. в условиях высокой влажности и высокой температуры. Цинковое покрытие при работе в тяжелых атмосферных условиях интенсивно окисляется, образуя основные соли. Оловянное покрытие противостоит атмосферным воздействиям, но является довольно пористым при толщине менее 25 μk , а поскольку оно по отношению к стали является катодным покрытием, то эффективность защиты от коррозии будет зависеть от пористости покрытия. Применение сплава Sn—Zn позволяет реализовать положительные качества обоих металлов: снизить пористость и уменьшить скорость коррозии.

Наилучшей коррозионной стойкостью обладает сплав с содержанием 20—30% Zn. Этот сплав является слабо анодным по отношению к стали, а пористость его по сравнению с чистым оловом значительно ниже. Сплав Sn—Zn легко паяется. Поверхность, покрытая им, может быть отполирована до высокой степени блеска.

Для осаждения сплава, содержащего 20—30% Zn, рекомендуется следующий электролит (в г/л):

Олово (в виде Na_2SnO_3)	36—39
Цинк (в виде $Zn(CN)_2$)	1,8—2,3
NaOH	9—12
KCN	27—29

Процесс проводят при $70 \pm 1^\circ$ с катодной плотностью тока 1,5—1,75 a/dm^2 и анодной плотностью тока 1,5—2,0 a/dm^2 . Выход по току составляет 75—80%. В качестве анодов применяют сплав Sn—Zn с содержанием 20—30% Zn. Аноды должны работать в состоянии пассивности, поэтому перед началом электролиза их необходимо «формировать» при повышенной плотности тока. Воз-

можно применение отдельных анодов при отношении площадей рабочей поверхности олова к цинку как 5 : 1.

Рекомендуется применять покрытия толщиной от 12 до 25 мк. Для увеличения коррозионной стойкости осадок Sn—Zn пассивируют. Для этой цели можно применять 2% раствор CrO_3 (время пассивации 5 сек., температура 80°) или подкисленный раствор бихромата аммония: 150 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 г/л H_2SO_4 . Влияние пассивной пленки начинает сказываться лишь при содержании цинка более 25—30%.

§ 6. Осаждение сплава Sn—Ni

Сплав, содержащий 50—65% Sn, имеет определенные преимущества перед хромовыми покрытиями, особенно там, где предъявляются повышенные требования в отношении декоративных свойств. Декоративное хромирование с подслоем меди и никеля может быть заменено осаждением сплава Sn—Ni с медным подслоем без промежуточного никелирования. Покрытие Sn—Ni при определенных условиях электролиза получается блестящим непосредственно из ванны без последующей полировки поверхности. По внешнему виду это покрытие имеет бледно-розовый оттенок. Покрытие сплавом Sn—Ni может применяться также вместо лужения, когда к покрытию предъявляются более высокие требования в отношении механических свойств.

Осадки Sn—Ni можно получать электролизом растворов хлористых солей, однако для получения удовлетворительных по структуре покрытий требуется вводить добавки фторидов натрия и аммония. Состав катодного осадка мало зависит от концентрации олова и никеля в электролите и сохраняется постоянным при изменении плотностей тока в широких пределах от 0,5 до 4,0 а/дм² и температуры от 45 до 70°. Величина pH электролита оказывает заметное влияние на внешний вид осадков сплава. Наиболее широкий интервал плотностей тока (1—4 а/дм²), обеспечивающий получение блестящих осадков, соответствует pH=2÷2,5 при 50÷70°.

Для получения сплава, содержащего ~65% Sn и ~35% Ni, наиболее пригодным является раствор следующего состава (в г/л):

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250—300
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40—50
NaF	28—30
NH_4F	35—38

Процесс ведут при pH=4,0÷4,5, температуре 45—55°, с катодной плотностью тока 0,5—4,0 а/дм² и выходом по току 96—98%.

Для увеличения эластичности осадков в электролит добавляют парафенолсульфоновую кислоту (0,5 моля/л).

По исследованиям К. М. Тютиной гальванический сплав Sn—Ni представляет собой соединение NiSn, которое можно получить лишь электролитическим методом. Это соединение при температуре выше 300° распадается на Ni_3Sn_2 и Ni_3Sn_4 . Литые аноды содержат оба эти соединения, причем анодно растворяется Ni_3Sn_2 . Поэтому аноды из сплава Sn—Ni не применяют. В качестве анодов следует применять пластины из олова и никеля при отношении их поверхностей, равном 1 : 20 (поверхность оловянных анодов должна быть в 20 раз меньше поверхности никелевых анодов). Средняя анодная плотность тока $0,5 \div 1,0 \text{ а/дм}^2$.

§ 7. Осаждение сплава Ni—Co

Потенциалы никеля и кобальта в растворах простых солей незначительно отличаются друг от друга, поэтому вполне возможно совместное выделение на катоде никеля и кобальта из сернокислых электролитов.

Сплавы, содержащие 1—4% Co, получают непосредственно из электролита блестящими, не требующими механической глянцовки. Сплавы, содержащие 15—20% Co, обладают выглаживающей или выравнивающей способностью. Особенностью этого сплава является то, что при нанесении его в качестве подслоя на грубо обработанную поверхность деталей последняя становится менее шероховатой. Весьма широко применяется электроосаждение магнитных сплавов Ni—Co в магнитофонной технике.

Для получения наилучших магнитных характеристик сплава Ni—Co (коэрцитивная сила 200—260 э и остаточная индукция 4000—6000 гс) следует обеспечить содержание никеля в сплаве в пределах 15—38%. Для осаждения магнитного сплава Ni—Co рекомендуется следующий состав электролита (в г/л):

$NiCl_2$	130—140
$CoSO_4$	110—120
H_2BO_3	20—30
KCl	10—15

Процесс проводят при $pH=4 \div 5$ и температуре 50—60° с катодной плотностью тока 1—2 а/дм².

§ 8. Осаждение сплавов W с Fe, Ni и Co

Сплавы Fe—W, Ni—W и Co—W отличаются высокой химической стойкостью, твердостью, износостойчивостью. Так, сплав Co—W, содержащий 35% W, имеет после термообработки при 600° микротвердость, равную 1500 кг/мм². Химическая стойкость этого сплава в растворе H_2SO_4 1 : 1 при 20° 0,16 мг/см²·сутки, в этих же условиях кобальт имеет стойкость 5,3 мг/см²·сутки, а никель—0,59.

Для осаждения сплава Co—W, содержащего 35% W, Г. П. Андреевой рекомендуется следующий электролит

Na ₂ WO ₄ (в пересчете на металл)	12	г/л
CoSO ₄ » » » »	4	»
(NH ₄) ₂ SO ₄	250—300	»
NaOH	10	»
NH ₄ OH (25% раствор)	30—40	мл/л

Процесс проводят с катодной плотностью тока 8—12 а/дм², анодной плотностью тока до 60 а/дм², при 50—60°, с катодным выходом по току 80—90%. Аноды используют вольфрамовые.

Глава XXIII

ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ

Поверхность алюминия покрыта естественной окисной пленкой толщиной 0,02—0,04 мк. Такая пленка не может служить надежной защитой против коррозии. С помощью электрохимического оксидирования можно значительно увеличить толщину пленки и улучшить ее физико-химические и механические свойства.

Электрохимическое или анодное оксидирование применяют для защиты изделий от коррозии, для декоративной отделки поверхности металла, получения на ней фотонизображений, повышения износостойкости, создания поверхностного электроизоляционного слоя.

Свойства окисных пленок, получающихся при анодной поляризации алюминия, зависят от состава применяемых электролитов. В растворах CH₃COOH, HCl, HNO₃ пленка не образуется и процесс сводится к растворению алюминия. В растворах H₃BO₃, NaHCO₃, Na₂PO₄ образуется тонкая, но очень плотная пленка, изолирующая поверхность анода и прекращающая дальнейший электролиз.

Такие пленки используются в электролитических конденсаторах и выпрямителях, но не дают заметного улучшения антикоррозионных свойств алюминия.

Для получения более толстых пленок (40—60 мк) применяют раствор серной, хромовой или щавелевой кислоты. При этом одновременно протекают процессы образования пленки и ее растворения. В начале превалирует первый процесс, но по мере увеличения толщины окисного слоя растет его сопротивление и повышается количество выделяемого тепла. Поэтому ускоряется растворение, процесс же оксидирования замедляется и может произойти даже местное разъедание окисного слоя.

Вследствие растворяющего действия электролита окисная пленка имеет заметную пористость, составляющую для сернокислотного способа оксидирования 10—15%. Состав окисного слоя

зависит от условий его образования. Часть слоя, прилегающего к алюминию, представляет собой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, наружная часть его гидратирована и включает адсорбированные компоненты электролита.

Механизм электролитического оксидирования окончательно не установлен. Наиболее вероятным является миграция ионов Al через окисный слой и взаимодействие их на поверхности с кислородом.

Наиболее широко применяется оксидирование в серной кислоте, дающее возможность применять как постоянный, так и переменный ток при наиболее низком напряжении. Полученные при этом окисные пленки отличаются высокими защитными свойствами.

Оксидирование постоянным током производят в электролите, содержащем 180—200 г/л H_2SO_4 , при 15—23°, анодной плотности тока 1—2,5 а/дм² и напряжении на ванне 11—28 в. Продолжительность оксидирования 20—50 мин. При оксидировании на переменном токе концентрация серной кислоты в электролите снижается до 120—130 г/л. При этом температура электролита 13—25°, плотность тока 1,5—2,8 а/дм², напряжение на ванне 19—28 в, продолжительность оксидирования 30—50 мин.

В тех случаях, когда возникает необходимость получения более толстых, твердых и износоустойчивых пленок, оксидирование ведут при пониженной температуре электролита. Для предотвращения местного разогрева необходимо интенсивно охлаждать изделие в течение всего времени электролиза. Оксидирование производится в растворе, содержащем 200 г/л H_2SO_4 . Температура электролита 1—3°, анодная плотность тока 2,5 а/дм², продолжительность оксидирования до 240 мин. Напряжение на ванне повышается в конце процесса до 100—120 в.

Детали из алюминия и его сплавов должны пройти перед анодным оксидированием обезжиривание сначала органическими растворителями, а затем в щелочном растворе тринатрийфосфата с добавкой жидкого стекла.

Защитные свойства окисных пленок можно повысить специальной обработкой, целью которой является закрытие или уменьшение пор в пленке. Поры уменьшают обработкой окисных пленок горячей водой (95—98°) в течение 30 мин. Заполнение пор пленки производят путем взаимодействия некоторых химических соединений с самой пленкой или с электролитом, находящимся в порах. Так, при последовательной обработке окисных пленок в растворе хлорида бария и серной кислоты в порах осаждается нерастворимый сульфат бария. Хорошие результаты дает обработка оксидированных деталей в растворе хроматов. Для этого применяют горячий (92—98°) раствор, содержащий 100 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Продолжительность обработки 20 мин.

Декоративная отделка оксидированных изделий производится окрашиванием их органическими красителями или минеральными пигментами.

Для получения окисных пленок с высокими электроизоляционными свойствами применяют щавелевокислые электролиты. Такие электролиты могут работать на постоянном и переменном токе. Пробивное напряжение при соответствующей толщине пленки достигает 500 в и выше. Электролит, работающий на постоянном токе, содержит 50—70 г/л щавелевой кислоты. Температура электролита 25—30°, анодная плотность тока 1,5 а/дм², напряжение на ванне 40—60 в. Время обработки 0,5—2,5 часа.

Оксидированию для этих целей следует подвергать только изделия из алюминия марки А1.

Глава XXIV

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ЛЕГКИХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Наряду с широко распространенным процессом электрохимического оксидирования алюминия, в ряде случаев возникает необходимость нанесения на его поверхность гальванических покрытий.

Гальваническое покрытие алюминия и его сплавов связано с рядом специфических трудностей и главным образом наличием на поверхности алюминия окисной пленки. Весьма серьезным затруднением является высокий электроотрицательный потенциал алюминия и, как следствие, контактное выделение многих металлов из соответствующих электролитов в момент погружения в них алюминиевых изделий.

Основная задача при подготовке изделий из алюминия к гальваническому покрытию заключается в удалении окисной пленки с поверхности, предупреждении ее вторичного образования и создании условий, при которых не будет происходить контактное выделение металлов.

Наиболее широкое распространение получил цинкатный метод подготовки поверхности алюминия. Метод заключается в обработке алюминия щелочным раствором цинката натрия. При этом окисная пленка растворяется, а из раствора вытесняется цинк. Рекомендуется следующий состав цинкатного раствора (в г/л):

NaOH	400
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	300

Процесс проводят при 25° с выдержкой 0,5—1 мин.

После цинкатной обработки, алюминиевые изделия меднятся в цианистом электролите. Дальнейшая обработка производится как обычно.

Затруднения, возникающие при нанесении покрытий на магний и титан, аналогичны тем, которые имеют место при гальваническом покрытии алюминиевых сплавов: окисная пленка на поверхности этих металлов и сильно электроотрицательный потенциал.

При никелировании магниевых сплавов рекомендуется последовательное травление сначала в растворе, содержащем 120 г/л CrO_3 , 75 г/л HNO_3 и 0,5 г/л H_2SO_4 , а затем, после промывки, в растворе, содержащем 150 г/л HF и 10 г/л HNO_3 , после этого изделие снова промывают и никелируют.

Для подготовки магния к покрытию предлагается также контактное цинкование из пирофосфатного раствора, содержащего 45 г/л $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 210 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 5 г/л NaF и 5 г/л Na_2CO_3 . Затем изделия промывают и меднят в цианистом электролите.

Для удаления окисной пленки с поверхности титана предложена обработка его в смесях плавиковой и уксусной кислот или фторидом цинка.

Глава XXV **ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА**

§ 1. Общие сведения

Задачей гальванопластики является получение точных металлических копий путем электроосаждения металла.

Открытие явления гальванопластического копирования принадлежит русскому академику Б. С. Якоби, который впервые в 1836 г. путем электролитического наращивания меди изготовил клише для печатания бумажных денежных знаков. Этот процесс сразу же получил техническое применение в мастерской Экспедиции изготовления государственных бумаг (Гознак) и вскоре распространился в других странах.

В 1840 г. в Петербурге под руководством Якоби было организовано первое крупное предприятие гальванопластического воспроизведения скульптуры, на котором работало более 2500 рабочих. Здесь были изготовлены гальванопластическим методом скульптуры для Исаакиевского собора, Эрмитажа, садов и парков Петербурга и его пригородов, Большого театра в Москве.

Россия является также родиной гальванопластического изготовления бесшовных труб, которые в 1867 г. экспонировались Н. М. Федоровским в Париже на Всемирной выставке.

В настоящее время гальванопластика используется в самых разнообразных областях техники и прикладного искусства.

Путем гальванопластики готовят рефлекторы, матрицы для пресования различных изделий (граммофонных пластинок, искусственных зубов, пуговиц, кукол и т. д.), гальваностереотипы, матрицы для тиснения кожи, бумаги, печатные схемы, фольгу и сетки. Гальванопластика широко применяется в искусстве для изготовления скульптур, барельефов, медалей, ювелирных изделий и т. п.

Основные технологические операции в гальванопластическом производстве сводятся к следующим:

- 1) изготовление металлических или неметаллических форм;
- 2) нанесение проводящего слоя (для неметаллических форм);
- 3) нанесение разделительного слоя (для металлических форм);
- 4) электрохимическое осаждение металла;
- 5) отделение форм от полученных копий и окончательная обработка последних.

§ 2. Изготовление форм

Формой, на которую осаждают металл, может служить как копия с оригинала, так и сам оригинал. В большинстве случаев оригиналы не используют для электроосаждения, так как это связано с возможностью их порчи. Существуют два принципиально различных метода изготовления форм. Форма может являться «негативной» копией с какого-либо оригинала. В этом случае осажденный слой металла станет «позитивным» и будет полностью соответствовать оригиналу. Во втором случае оригинал может отсутствовать, а форма готовится путем непосредственной обработки материала по чертежу.

Выбор материала формы и изготовление ее являются наиболее ответственными операциями в технологии гальванопластики. Формы могут быть изготовлены из самых различных материалов — металла, пластмассы, гипса, восковых композиций, желатина и т. д. Основные требования, которые предъявляются к формам, — сохранять точный стечаток оригинала и не взаимодействовать химически с электролитом.

Наиболее часто в производственной практике применяется изготовление форм из гипса, восковых композиций, стали, сплавов алюминия, свинца. Стальные формы применяются для воспроизведения деталей, допускающих простой разъем. Основным преимуществом стальных форм является возможность их повторного многократного использования.

Свинцовые формы применяются для снятия копий с металлических оригиналов, имеющих небольшой рельеф и способных противостоять значительным давлениям. В полиграфии для производства гальваностереотипов также используются свинцовые формы.

Формы из алюминия и его сплавов относятся к числу растворимых форм, т. е. разрушаемых по окончании гальванопластиче-

ского наращивания металла. Они применяются в тех случаях, когда требуется очень высокая точность размеров и чистота поверхности в сочетании со сложностью конфигурации.

В качестве материала форм можно пользоваться и легкоплавкими сплавами (например, сплавом Вуда), однако к этим сплавам прибегают реже.

Из неметаллических материалов одним из наиболее употребительных является гипс, который широко применяется в художественной гальванопластике.

§ 3. Нанесение проводящего слоя

Перед нанесением проводящего слоя на неметаллические формы необходимо выполнить ряд подготовительных операций. Прежде всего поверхность форм должна быть тщательно очищена от загрязнений. Если формы приготовлены из гигроскопических материалов, их необходимо сделать водонепроницаемыми. Например, гипсовую форму обычно пропитывают предварительно расплавленным воском. В тех случаях, когда проводящий слой наносится путем химического восстановления серебра или меди из водных растворов, применяется обработка в растворе хлористого олова, обеспечивающая хорошее смачивание поверхности, качественную структуру металлической пленки.

Применяются различные способы нанесения проводящего слоя.

Механическое нанесение проводящего слоя путем графитирования является наиболее простым и дешевым способом. Графит втирается в поверхность формы мягкой волосистой кистью. Для этих целей используется высокосортный чешуйчатый графит. Электропроводность графитовой пленки и скорость покрытия ее металлом зависят от степени чистоты графита, размера и формы частиц. Графит должен содержать не менее 92% углерода. От примесей силикатов и окислов железа в графите освобождаются путем последовательной обработки в серной и соляной кислотах и едком натре. Для получения качественного покрытия частицы графита не должны быть чрезмерно малыми, так как в противном случае трудно получить сплошную проводящую пленку. Проводящий слой можно получить путем химического восстановления металлов из водных растворов. В настоящее время разработаны способы получения пленок серебра, меди, золота, никеля, кобальта и некоторых других металлов. Наиболее широко применяются пленки серебра, реже меди. Обычно для серебрения берут аммиачный раствор ок. си серебра, а в качестве восстановителя формальдегид, пирогаллол, глюкозу, сегнетову соль.

Способ нанесения проводящих паст с последующим вжиганием применяется в тех случаях, когда необходимо получить более прочное сцепление металлического покрытия с непроводником—керамикой, стеклом или пластмассой.

Для получения проводящего слоя используются специальные составы—пасты, которые наносятся на поверхность и затем нагреваются до сплавления с диэлектриком. Наибольшее распространение получили пасты на основе серебра.

§ 4. Нанесение разделительного слоя

Чтобы легче отделить наросшую копию от металлической формы, наносят так называемый *разделительный слой*. Разделительными слоями могут служить пленки из окислов и солей некоторых металлов, а также из графита и органических веществ (жиры и масла).

В настоящее время чаще всего разделительный слой наносят химическим путем. В зависимости от металла, из которого изготовлена форма, наносят сульфидные, оксидные, хроматные и другие пленки. Сульфидные пленки могут быть образованы на свинце, меди, серебре, никеле при обработке их 1% раствором Na_2S .

Хроматные пленки на серебре и свинце получают погружением в раствор, содержащий 1 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Оксидные пленки образуются при обработке их различными окислителями.

§ 5. Осаждение металла на проводящий и разделительный слои

Как уже отмечалось, металл осаждается либо на металлические формы, покрытые разделительным слоем, либо на неметаллические формы, покрытые проводящим слоем. Во втором случае при подготовке к осаждению металла необходимо особое внимание уделять контактным приспособлениям. Обычно перед нанесением проводящего слоя к форме по ее периферии прикрепляется медная проволока. Монтировать проволоку следует за пределами рабочей поверхности формы, в противном случае могут возникнуть затруднения при электроосаждении металла. Кроме того, для ускорения процесса затяжки формы металлом (в частности, при графитировании) к отдельным точкам поверхности подводят ток с помощью тонких медных проволочек.

Перед завешиванием форм в ванну поверхность проводящего слоя для лучшего смачивания обрабатывают специальными растворами. Так, если проводящий слой нанесен на восковую или гипсовую форму графитированием, то форму перед затяжкой медью смачивают 50% раствором этилового спирта или смесью электролита со спиртом в отношении 1 : 1.

Завешивание изделий в ванны рекомендуется проводить под током во избежание травления металлических проводящих пленок. Первичное покрытие металлом по проводящему слою необходимо проводить в условиях, обеспечивающих осаждение металла с малыми внутренними напряжениями, так как в противном случае осадок может отстать от формы.

Для «затяжки» по проводящему слою применяют обычно слабо-кислые медные и никелевые электролиты. Так, при «затяжке» медью по серебряному проводящему слою, полученному химическим способом, рекомендуется следующий состав электролита:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150—200 г/л
H_2SO_4	7—15 »
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	30—50 мл

Процесс ведут при катодной плотности тока $1\text{—}2 \text{ а/дм}^2$ и температуре $18\text{—}25^\circ$.

Для уменьшения внутренних напряжений в медном осадке целесообразно вводить в электролит сегнетову соль.

Обычно первичное покрытие ведут без перемешивания и при малых плотностях тока. В этих условиях нецелесообразно проводить наращивание толстых осадков металла, так как оно было бы слишком длительным. Поэтому после затягивания формы металлом в первой ванне, ее переносят во вторую с более концентрированным раствором, работающую с перемешиванием, а в некоторых случаях и с подогревом, и допускающую более высокую плотность тока. Составы электролитов для наращивания толстых слоев металла практически мало отличаются от составов, применяемых в гальваностегии.

В тех случаях, когда геометрия формы позволяет произвести отделение полученной копии от формы без ее повреждения, такое отделение является простой механической операцией. Однако иногда приходится прибегать к специальным приемам, облегчающим разъем. Так, отделение стеклянных, восковых, стальных форм производится за счет разных коэффициентов расширения металла и формы при нагреве. Для снятия труб рекомендуется обкатка между валами. В некоторых случаях приходится форму разрушать.

Формы, изготовленные из легкоплавких сплавов, выплавляют, а формы, изготовленные из алюминия, растворяют в щелочах при нагревании. При воспроизведении сложных, объемных скульптурных изделий наращивание металла ведут по частям, которые в дальнейшем соединяются внутренними болтами или спанваются.

§ 6. Частные случаи применения гальванопластики

При изготовлении бесшовных труб сложного профиля, когда не представляется возможным удалить форму механическим путем, приходится выбирать такие материалы для форм, которые по окончании процесса можно либо выплавить, либо растворить. Если требуется точное воспроизведение заданных очертаний и размеров, применяют алюминиевые формы, которые после наращивания растворяют с помощью едкого натра.

Изготовление прямых медных труб разного диаметра может быть осуществлено путем наращивания меди на нержавеющую сталь марки ЭА. Для снятия трубы с цилиндрической формы применяется обкатка между двумя косо расположенными вращающимися вальками.

Гальванопластический метод изготовления листов, лент, фольги заключается в наращивании металла на вращающийся барабан из нержавеющей стали (рис. 93). Барабан на две трети диаметра погружен в ванну с электролитом. Подвод тока осуществляется скользящим или ртутным контактом. Плотность тока и скорость вращения рассчитывают так, чтобы за один оборот барабана получить ленту требуемой толщины. Если толщина изготавливаемой ленты меньше 0,3 мм, то гальванопластический способ может по себестоимости конкурировать с прокаткой.



Рис. 93. Общий вид ванны для получения металлической ленты.

пластину требуемого размера тщательно полируют, обезжиривают и покрывают светочувствительным хромово-желатиновым составом, который затем высушивают. Затем накладывают негатив с оригинала (сетки) и экспонируют на свету. При этом освещенные участки светочувствительного слоя становятся нерастворимыми в воде, а неосвещенные—остаются растворимыми. Экспонированную пластину проявляют, промывая в теплой воде, причем растворимые участки удаляются. Затем пластину подогревают до 150°, чтобы обеспечить прочное сцепление металла с нерастворимыми участками светочувствительного слоя. Далее пластину по-

Гальванопластическим методом можно изготовить сетки с любым количеством отверстий заданной конфигурации и величины. Полученные этим способом сетки имеют гладкую поверхность, свободную от узлов, неизбежных при изготовлении сеток методом плетения. Такие сетки могут применяться в химической, машиностроительной, металлургической, пищевой и легкой промышленности (рис. 94).

При изготовлении формы для сеток, медную или латунную

мещают в ванну для химического или электрохимического травления, которое производят до тех пор, пока металл на незащищенных участках не стравится до нужной глубины (50—80 мк). Затем химически удаляют «задубленный» светочувствительный слой, а углубления пластины заполняют окрашенной пластмассой до уровня плоскости пластины. После этих предварительных операций на пластину наносят тонкий слой никеля. Для нанесения разделительного слоя никелированную форму погружают на 15—20 сек. в свежеприготовленный 0,3% раствор $K_2Cr_2O_7$.

Готовые формы завешивают в ванны для наращивания меди, никеля или иного металла. Металлическую форму можно изготовить не только как плоскую пластину, но и в виде цилиндра. При завешивании такого цилиндра в гальваническую ванну с него можно снимать сетку в виде бесконечного полотна, причем толщина сетки будет определяться плотностью тока и скоростью вращения цилиндра.

Изготовление рефлекторов можно также осуществить средствами гальванопластики. Рефлекторы изготовляют путем осаждения металла на стеклянные формы, обработанные с высокой оптической точностью. На проводящий слой серебра, нанесенный на стеклянную форму, наращивают тонкий слой никеля, а затем медь.

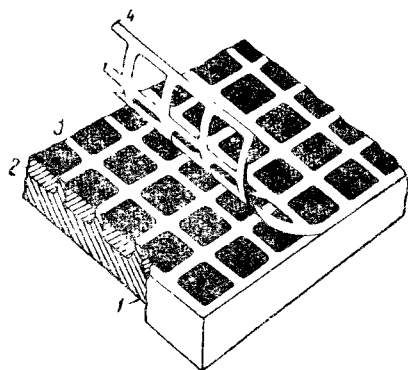


Рис. 91. Формы для изготовления сеток: 1—металлическая форма; 2—пластмасса; 3—никелевое покрытие; 4—медная сетка.

По окончании наращивания металла рефлектор отделяют от формы, серебро с его поверхности удаляют, а никелевую поверхность для повышения отражательной способности покрывают тонким слоем родия.

В качестве одного из примеров изготовления прессформ опишем способ наращивания матриц в производстве граммофонных пластинок. Форму для матрицы граммофонной пластинки готовят путем механической записи звука на диске из воска или на тондиске, представляющем собой тонкий металлический диск с нанесенным на нем слоем специального лака.

Звукозапись производится с помощью корундового резца. Проводящий слой наносится либо химическим серебрением, либо катодным распылением золота.

Первичную «затяжку» можно выполнять как медью, так и никелем. В связи с тем, что никель тяжелее меди, предпочитают производить первичное покрытие никелем. Кроме того, никель, благодаря большой коррозионной стойкости, обеспечивает более

длительную сохранность металлических копий. По окончании «затяжки» никелем восковой диск или тондиск переносят в медный кислый электролит, где производят наращивание меди до требуемой толщины.

С диска можно снять только одну металлическую копию, так называемый «первый оригинал», но поскольку одной матрицы недостаточно при многотысячном тираже пластинок, то металлические копии размножаются. На практике установлены следующие нормы размножения, при которых не наблюдается ухудшения качества звучания.

С первого оригинала (негативного) можно снимать три вторых (позитивных), с каждого второго—по шесть третьих, с каждого третьего—по шесть четвертых и с каждого четвертого—по десять пятых. Пятые копии используются как матрицы. Таким образом, с одного записанного диска, используя только пятые копии, можно получить 1080 матриц. Для того чтобы с первого оригинала снять второй, на лицевую сторону первого оригинала наносят разделительный слой путем погружения оригинала в раствор бихромата калия.

После промывки оригинал завешивают для наращивания никеля, а затем меди. Готовый дубль (металлический оригинал с наращенной копией) обтачивают по борту и разнимают. Перед использованием нечетных копий в качестве матриц для прессовки пластинок их лицевые стороны хромируют. Оптимальная толщина хромового покрытия равна примерно 3 мк. Тыловая сторона матрицы протачивается. Толщина готовой матрицы 0,8—0,9 мм. Готовые матрицы вставляют в стальные прессформы и помещают на обогреваемые прессы, на которых из шеллачной или иной массы отпрессовываются пластинки.

В современной радиотехнической промышленности печатные схемы широко используются в радиоприемниках, телевизорах и в большом количестве других электронных приборов. «Плата» (пластина) с печатной схемой представляет собой изолированное основание, на поверхности которого расположены монтажные проводники в виде металлических полосок. Изготовление «плат» с печатным монтажом осуществляется различными путями. Один из наиболее распространенных способов заключается в следующем.

Изоляционную гетинаксовую «плату» подвергают пескоструйной обработке, так как шероховатость поверхности улучшает сцепление осаждаемого металла. Затем «плату» подвергают химическому меднению в растворе состава:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20 г/л
Глицерин	35 »
NaOH (свободный)	20 »
NH_4OH (25% раствор)	10 мл/л
Формальдегид	5 г/л

Формальдегид в виде 35—45% раствора вливают в раствор остальных компонентов непосредственно перед меднением. Меднение производят при 18—20° в течение 45—60 мин. После меднения наносится изображение схемы путем горячего тиснения сухих слоев краски или посредством перенесения резиновым валиком слоя краски с печатной формы (клинше) на поверхность платы (способ офсетной печати). Существуют и другие способы нанесения изображения схемы. Далее следует гальваническое наращивание на участках, не покрытых краской, слоя меди толщиной 30—40 мк, который затем серебрят. Поскольку щелочной цианистый электролит легко разрушает слой краски, то применяется электролит состава (в г/л):

AgNO ₃	40
NH ₄ SCN	300
H ₃ BO ₃	20

Процесс проводят при катодной плотности тока 1 а/дм² и pH=5,6÷6. Длительность серебрения 12—15 мин.

Удаление слоя краски производится посредством электрохимической обработки в щелочном растворе, а удаление слоя химически осажденной меди с пробельных мест в растворе персульфата аммония.

Глава XXVI

ОБОРУДОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ

Гальванический цех должен иметь оборудование для подготовительных операций, электролитические ванны и источники питания постоянным током.

Для выполнения широко применяемых в гальванических цехах операций шлифования и полирования пользуются станками различных конструкций. На рис. 95 изображен двухшпиндельный двусторонний шлифовально-полировальный станок. В гальванических цехах массового производства применяют для этой цели автоматические и полуавтоматические станки.

Для шлифования и полирования крупных изделий, а также труднодоступных участков могут использоваться станки с гибким валом.

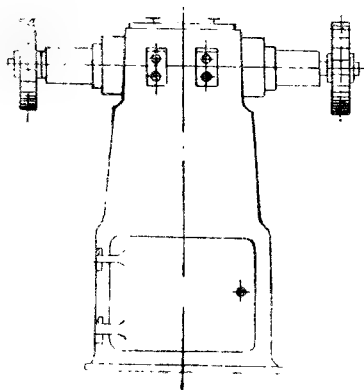


Рис. 95. Двухшпиндельный шлифовально-полировальный станок.

Станки для механического шлифования и полирования устанавливаются в отдельном помещении с хорошей приточно-вытяжной вентиляцией. Кроме общей вентиляции помещения, необходимо также местный отсос пыли непосредственно от шлифовальных и полировальных кругов. Моторы мощностью 2—3 квт монтируются внутри полый станины. Шпиндель делает около 2000 об/мин.

Операции травления и обезжиривания следует проводить в отдельных помещениях с хорошей вентиляцией. Щелочное обезжиривание изделий химическим или электрохимическим методом осуществляется в сварных прямоугольных ваннах, изготовленных из 4—5-миллиметровой стали. Для нагрева применяется стальной змеевик, располагаемый по дну. Ванна оборудуется бортовой вентиляцией.

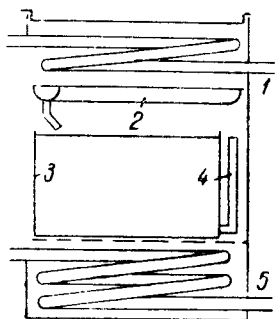


Рис. 96. Схема аппарата для обезжиривания в конденсирующихся парах летучих органических растворителей:

—охлаждающий змеевик; 2—приемник конденсата; 3—ванна для обезжиривания; 4—сифон; 5—подогревающий змеевик.

При обезжиривании в органических растворителях применяют специальные герметичные аппараты различных конструкций, которые позволяют вести обезжиривание в чистом конденсирующемся растворителе и предохранить рабочих от вредного действия паров (рис. 96).

Для травления широко используются ванны, изготовленные из стали и изнутри гуммированные. Для защиты от коррозии наружные стенки ванн покрывают кислотоупорным асфальтовым лаком. Ванны для травления черных металлов изготавливаются в ряде случаев из дерева и футеруются изнутри кислотоупорным материалом (например, винипластом). Для травления меди и ее

сплавов в азотной кислоте можно применять керамические ванны.

Ванны для нанесения гальванических покрытий в основном изготавливаются из стали и в случае необходимости (кислые электролиты) снабжаются внутренней футеровкой. Для кислых медных, цинковых, а также никелевых электролитов применяется футеровка из пластмасс. Ванна для хромирования футеруется свинцом.

Для щелочных растворов при обезжиривании и для цианистых растворов используют стальные ванны без футеровки.

При небольших масштабах производства для деталей средних и больших размеров применяют простейшие, немеханизированные стационарные ванны прямоугольной формы емкостью 500—2000 л. Для удаления паров воды при горячих растворах или вредных газов ванны снабжаются бортовым отсосом (рис. 97).

Для завешивания анодов и покрываемых деталей на бортах ванны укладываются штанги, представляющие собой отрезки медных труб или стержней, к которым подводится ток от источника тока. Ванны имеют обычно две анодных штанги и одну катодную, расположенную между ними. Для ванн большой емкости применяют три анодных и две катодных штанги.

При интенсивных режимах работы в обычных стационарных ваннах применяют перемешивание воздухом или сообщают катодным штангам качательное движение. Весьма широко используется циркуляция раствора с помощью центробежного насоса; циркуляция совмещается обычно с процессом непрерывного фильтрования.

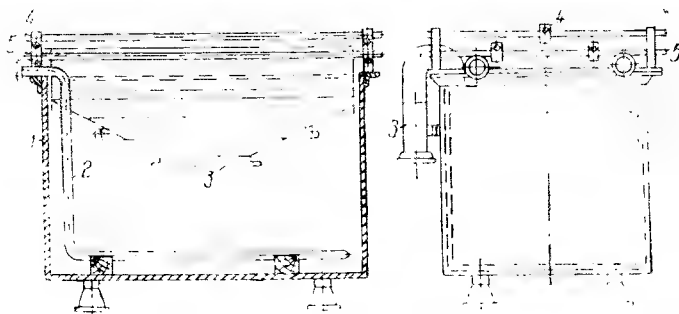


Рис. 97. Стационарная ванна:

1—корпус ванны; 2 —змеевик для подогрева; 3—газоотсос; 4—катодная штанга; 5—анодная штанга.

Ванны оборудуются приборами для измерения и регулирования силы тока и напряжения, а также для автоматического регулирования толщины покрытия, температуры и величины pH.

Для загрузки в ванны большого количества деталей используются подвески. Конструкция подвесок должна обеспечивать максимальную равномерность толщины покрытия, позволять легко производить монтаж и демонтаж изделий; кроме того, подвешенные детали не должны экранировать друг друга. Для этих целей подвески имеют крючки, а также пружинные, а в некоторых случаях и винтовые зажимы. Тело подвесок за исключением контактных участков, надежно изолируется эбонитом, лаком или иным способом.

При гальваническом покрытии очень мелких деталей можно пользоваться корзинами из тонкой металлической сетки или перфорированного листового материала, которые подвешиваются к катодной штанге и периодически встряхиваются. Однако более совершенным оборудованием для покрытия мелких деталей яв-

ляются колокольные и барабанные ванны. В таких ваннах мелкие детали, благодаря вращению колокола или барабана, непрерывно пересыпаются, что обеспечивает равномерность отложения покрытия.

Схемы устройства колокольной и барабанной ванны показаны на рис. 98 и 99.

Для серийного производства изделий вместо стационарных ванн применяют полуавтоматические или автоматические установки. Полуавтоматические установки предназначены для выполнения одной какой-либо операции, например гальванического покрытия деталей. В автоматических и конвейерных установках все операции механизированы, начиная от обезжиривания и травления и кончая сушкой покрытых деталей.

Основным достоинством полуавтоматических установок является непрерывность процесса, поскольку ванна не выключается при загрузке и выгрузке деталей, а также постоянство выдержки изделий в ванне. В полуавтоматических установках

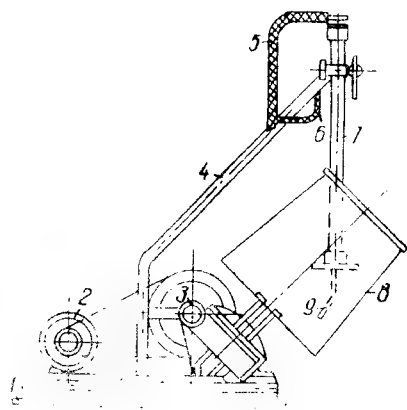


Рис. 98. Колокольная ванна

1—ванна; 2—электродвигатель; 3—редуктор; 4—двигатель; 5—анодная подвеска; 6—катодная подвеска; 7—штанга; 8—корпус колокола; 9—анодная пластина.

Основным достоинством полуавтоматических установок является непрерывность процесса, поскольку ванна не выключается при загрузке и выгрузке деталей, а также постоянство выдержки изделий в ванне. В полуавтоматических установках

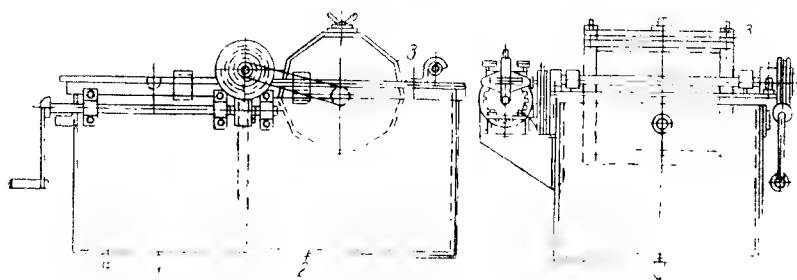


Рис. 99. Ванна с перекидным барабаном

1—промывочная ванна; 2—электролитическая ванна; 3—барабан.

изделия перемещаются при помощи бесконечной цепи от места загрузки до места выгрузки. На рис. 100 показан внешний вид кольцевого полуавтомата.

К полуавтоматическим установкам относятся также поточные линии, состоящие из системы ванн с барабанами, переносимыми из ванны в ванну подъемниками.

Автоматы различают прямолинейные и овальные. В последнее время появилась конструкция карусельных автоматов. Овальные автоматы рассчитаны для покрытия изделий, помещенных на подвесках и в колоколах. На рис. 101 показан автомат для нанесения покрытий в колоколах и на подвесках.

Для покрытия мелких изделий применяются также шнековые автоматы, в которых передвижение деталей производится вращением шнека, расположенного в специальном жлобе, отделенном

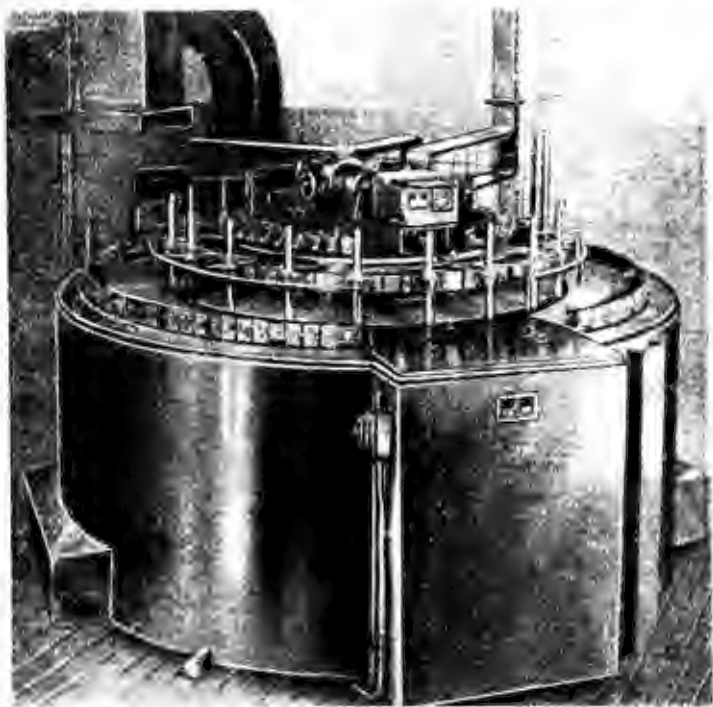
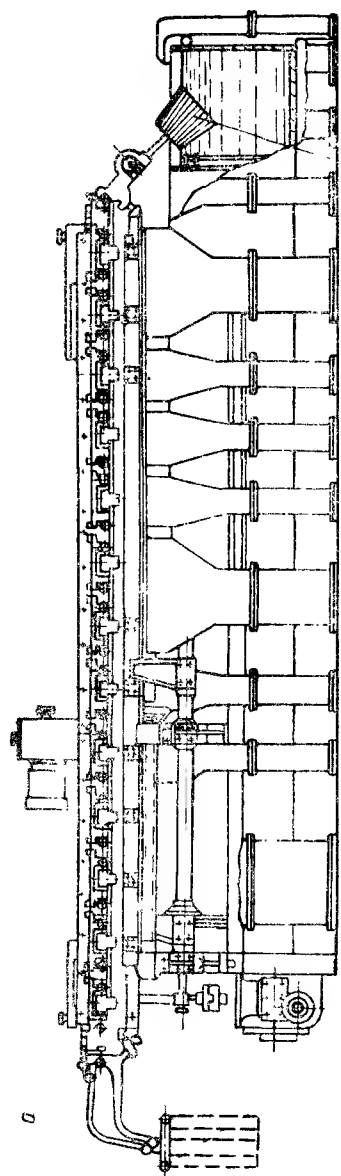


Рис. 100. Внешний вид кольцевого полуавтомата.

части которого погружены в ванны автомата. Применяется также автомат, состоящий из ряда последовательно установленных ванн и оператора, передвигающегося над ними по рельсовым путям. Оператор автоматически по заранее заданной программе переносит траверсы с изделиями из одной ванны в другую.

Питание постоянным током гальванических цехов имеет свои особенности. Ванны для различных покрытий обычно отличаются по амперным нагрузкам. Кроме того, необходима независимая регулировка тока на каждой ванне и возможность отключения любой из ванн без нарушения работы других. Поэтому ванны



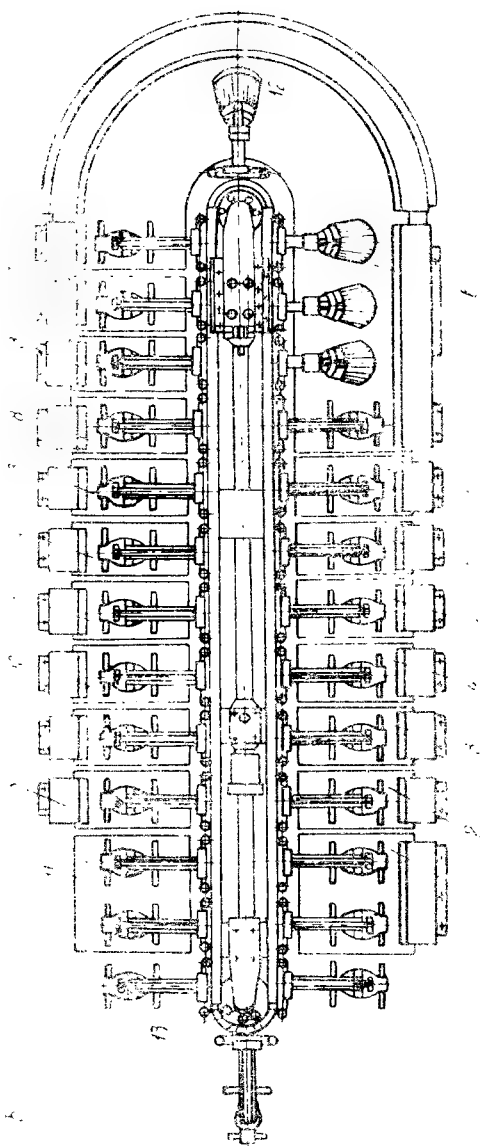


Рис. 101. Автомат для никелирования на подвесках и в колоколах:

а—проточный газет; б—вид сверху; 1, 2—ванны для горячей воды; 4—ванна для холодной воды; 5—ванна для электрообезжиривания; 3—ванна для электрообезжиривания; 7—ванна для цинкового меднения; 8—ванна для никелирования; 9—ванна для электродекапирования; 6—ванна для цианистого меднения; 10—сушильная ванна; 11—привод; 12—подвеска (или колокол); 13—ходовая часть.

подключаются к одному источнику тока параллельно. В эту цепь включают амперметр, вольтметр и реостат для регулирования силы тока. Напряжение на ваннах обычно не превышает 12 в, поэтому широко используют низковольтные мотор-генераторы марки ЯЭМЗ на 6/12 в и силу тока от 250 до 5000 а.

Широкое распространение получили селеновые выпрямители, что объясняется их малыми габаритами, бесшумностью, простотой ухода и большим разнообразием выпускаемых типов (по току и напряжению). Обычно применяют селеновые выпрямители с напряжением выпрямленного тока 6—25в и силой тока 200—3000а. Коэффициент полезного действия селеновых выпрямителей 50—85%.

В настоящее время разработаны конструкции германиевых и кремниевых выпрямителей, коэффициент полезного действия которых достигает 90% и более.

Глава XXVII

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

§ 1. Общие сведения

Для проверки качества гальванических покрытий применяют различные методы контроля. Одни из методов являются обязательными для всех покрытий, другие—только для некоторых. Например, всякое гальваническое покрытие должно обладать хорошим сцеплением с металлом основы, а толщина покрытия независимо от его назначения должна быть строго определенной. Большое значение имеет пористость покрытия, особенно при оценке коррозионной стойкости катодных покрытий.

Однако существуют методы, которые применяются лишь для определенных покрытий применительно к условиям их службы. К ним относятся: определение твердости, износостойкости, электросопротивления, отражательной способности и т. д. Так, при хромировании поршневых колец и цилиндров двигателей износостойкость покрытия является одной из важнейших характеристик, при хромировании автомобильных фар—отражательная способность.

В других случаях покрытие должно обладать высокой электропроводностью, обеспечивать низкое переходное электрическое сопротивление, противостоять коррозионному воздействию определенных веществ, действию высоких температур и т. д.

Контрольные испытания покрытий выполняются в лабораторных условиях на специальных образцах или производственных деталях, а в некоторых случаях и в естественных условиях службы.

§ 2. Контроль толщины покрытий

Согласно ГОСТ 3002—58, устанавливаются минимальные толщины покрытий на окончательно изготовленных изделиях. С этой целью все покрытия в зависимости от условий работы делятся на 3 группы: покрытия, работающие в легких, средних и жестких условиях. Под легкими условиями работы подразумевается эксплуатация изделий в закрытых, сухих, отапливаемых помещениях; под средними—эксплуатация в атмосфере, загрязненной промышленными газами и испарениями морской воды; под жесткими — эксплуатация изделий в помещениях с высокой концентрацией промышленных газов или непосредственное воздействие дождя, снега или брызг морской воды. В соответствии с этим условным обозначением группы покрытий установлены минимальные толщины. Так, для цинковых и кадмиевых покрытий на стали рекомендуется толщина покрытия при легких условиях работы не менее 5 мк, при средних—не менее 15 мк и при жестких — не менее 30 мк. Суммарная толщина многослойных покрытий медь—никель или никель—медь—никель соответственно равна 10, 30 и 45 мк и т. д.

При контроле толщины покрытия следует учитывать, что даже на плоских изделиях толщина слоя металла неодинакова в различных точках; еще большие колебания в толщине имеют место на профилированных изделиях. Поэтому необходимо определять не только среднюю толщину покрытия, но и толщины на определенных участках изделия.

Толщина покрытий может быть определена химическими и физическими методами. К химическим методам относятся: снятие покрытия, капельный и струйный. Метод снятия заключается в том, что гальваническое покрытие растворяют в таком растворе, который не действует на основной металл. Растворение может быть химическим и электрохимическим (анодным). Так, кадмиевое покрытие на стали растворяют в насыщенном растворе нитрата аммония, медь—в смеси серной и хромовой кислот, никель—в концентрированной азотной кислоте (98%), олово и хром—анодным растворением в едком натре (80÷100 г/л) и т. д.

В отличие от метода снятия, позволяющего определить среднюю толщину слоя покрытия, капельный метод позволяет определить местную толщину, т. е. толщину слоя на определенном участке поверхности изделия. Этот метод заключается в растворении покрытия последовательно наносимыми каплями растворителя с выдержкой каждой капли определенное время до обнажения основного металла. Однако отдельные капли не равноценны в отношении количества растворяемого ими металла, и испытание длится много времени, особенно при испытании толстых слоев.

Капельный метод непригоден для измерения толщины покрытия на сложно-профилированных и мелких деталях, так как капли

раствора не может удержаться требуемое время на испытуемом участке и растекается.

Точность определения капельным методом обычно составляет $\pm 20\%$ для покрытий толщиной 2 мк и более. В соответствии с ГОСТ 3003—58 капельный метод распространяется на цинковые, кадмиевые, медные и никелевые покрытия; так, например, для определения толщины никелевого покрытия рекомендуется раствор, содержащий (в г/л):

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100

Расчет толщины покрытия производится по формуле

$$h = (n - 0,5) h_k$$

где h —толщина покрытия на данном участке, мк;

n —число капель, израсходованное при испытании;

h_k —толщина покрытия, снимаемая одной каплей, мк (для никелевого покрытия при температуре от 10 до 30° $h_k = 0,7$ мк).

Наиболее прост струйный метод, который, так же как и капельный, служит для определения местной толщины покрытия, но более точен ($\sim \pm 10\%$) и требует для определения меньше времени, причем определение толщины может производиться по продолжительности действия раствора и по объему израсходованного раствора.

Струйный метод по продолжительности действия раствора состоит в том, что участок покрытия растворяется под действием раствора, вытекающего с определенной скоростью и падающего на поверхность испытуемого покрытия в виде струи.

Расчет толщины покрытия производится по времени, затраченному на растворение покрытия на испытуемом участке.

При струйно-объемном методе испытаний толщина покрытия определяется по объему раствора, затраченного на растворение покрытия.

Составы растворителей приведены в ГОСТ 3003—58. В качестве примера приведен состав раствора для определения толщины цинкового покрытия:

NH_4NO_3	70 г/л
HCl (1 н. раствор)	70 мл/л
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7 г/л

К основным физическим методам измерения толщины покрытий относятся: магнитные методы, метод микрошлифа и радиоактивный метод. Магнитными методами, применяемыми для измерения толщины покрытий, являются отрывной и индукционный. Индукционный магнитный метод основан на измерении магнитного

потока, проходящего в сердечнике электромагнита. Измеренная сила притяжения магнита или величина магнитного потока является функцией толщины покрытия. При ферромагнитных покрытиях (никель или железо) на немагнитном основном металле сила притяжения магнита или магнитный поток увеличивается с ростом толщины покрытия; при немагнитных или никелевых покрытиях на стали сила притяжения магнита или магнитный поток уменьшаются с возрастанием толщины покрытия.

Рядом исследований было установлено, что на результаты измерений заметное влияние оказывают структура покрытия, степень шероховатости поверхности покрытия и основы, термическая обработка и т. д. Из этого следует, что магнитный метод может быть рекомендован для контроля продукции лишь при весьма строго соблюдаемой технологии всего процесса в целом. Толщина покрытия на испытуемых деталях определяется по эмпирическим градуировочным кривым, построенным для данного прибора, по специальным эталонам с известной толщиной слоя покрытия.

В литературе описано большое количество различных типов магнитных толщимеров, однако выбор прибора для измерения толщины немагнитных покрытий на стальных деталях должен производиться с учетом условий контроля. К этим условиям относятся: серийность производства, физические и геометрические параметры изделий, металлы покрытия и основы, требуемая точность измерения.

При серийном и массовом производстве, когда покрытию подвергаются однотипные мелкие детали с более или менее постоянными магнитными свойствами и одинаковой степенью чистоты обработки, целесообразно применение приборов, основанных на отрыве магнита. К достоинствам приборов этого типа относится возможность контроля толщины покрытия в точке, благодаря конструкции измерительного наконечника. Из таких приборов наиболее удачным следует считать прибор типа ИТП-5. Этот прибор прост по конструкции, удобен в эксплуатации и обладает большей универсальностью, чем другие приборы. Погрешность прибора $\sim 5\%$.

При контроле толщин немагнитного покрытия на крупных стальных деталях с различными магнитными свойствами целесообразно применение приборов, основанных на изменении магнитного потока в цепи. Такой принцип действия в отличие от принципа действия, основанного на отрыве магнита, позволяет иметь датчик переносного типа, позволяющий контролировать толщину покрытия не только на крупных деталях, но также и на внутренних поверхностях ряда изделий. Достоинством этого метода является возможность компенсации влияния магнитных свойств и чистоты обработки деталей на точность измерения; это влияние устанавливается при сравнении с покрытой деталью, имеющей те же характеристики, что и контролируемая деталь.

К приборам подобного типа относятся приборы КТП-1 и КТП-4, разработанные ЦНИИМашдеталь для измерения толщины никелевых покрытий на стали и на немагнитной основе (медь, латунь, бронза). Эти приборы имеют вес от 2,5 до 3 кг и, следовательно, в отличие от других очень портативны. Погрешность приборов $\sim 10\%$ при чистоте поверхности не менее 5 класса.

Метод микрошлифа заключается в измерении толщины покрытия на поперечном срезе образца с помощью микроскопа. Этот метод является одним из самых точных, но из-за своей трудоемкости не может быть рекомендован для текущего цехового контроля; его следует рассматривать как арбитражный. Кроме того, он может быть использован при изготовлении эталонов, для проверки равномерности осаждения покрытия на определенном участке детали, а также для изучения структуры гальванического осадка.

Определение толщины покрытия радиоактивным методом основано на обратном рассеянии (отражении) β -излучения. В качестве источника β -излучения применяются радиоактивные изотопы, например галлий-204. Мерой интенсивности отраженного (рассеянного) излучения служит ток, возникающий в ионизационной камере.

С увеличением толщины основного металла изделия интенсивность отраженного β -излучения (ионизационный ток) растет сначала линейно, затем рост начинает замедляться и наступает насыщение. Значение толщины насыщения определяется физической природой отражателя и энергией излучения. При увеличении атомного номера отражателя интенсивность отраженного излучения также увеличивается.

Для использования отраженного β -излучения требуется наличие трех условий:

- 1) толщина детали должна быть не менее толщины насыщения;
- 2) толщина покрытия должна быть меньше толщины насыщения;
- 3) атомный номер металла покрытия должен отличаться от атомного номера металла основы не менее чем на 2.

Для увеличения точности измерений в большинстве приборов применен компенсационный метод. Излучение, отраженное контролируемым изделием, попадает в рабочую ионизационную камеру, где возникает ток, пропорциональный числу попавших в камеру β -частиц. Этот ток компенсируется током противоположного направления, который создается в компенсационной камере вспомогательным источником излучения.

Точность измерения зависит от площади контролируемой поверхности и разницы в порядковых номерах металлов покрытия и основы. Для таких сочетаний как серебро по латуни, кадмий, олово или свинцовооловянный сплав по стали, медь или хром по алюминию, золото по серебру или латуни площадь контролируемой поверхности может быть сведена до $0,8-1,0 \text{ см}^2$, а погрешность измерения до $\pm 3-6\%$ от толщины покрытия.

§ 3. Определение пористости покрытий

При оценке защитных свойств катодных покрытий большое значение имеет определение пористости последних.

Поры в гальванических покрытиях могут возникать вследствие ряда причин. Так, весьма часто образование пор обусловлено наличием непроводящих участков на поверхности основного металла или подслоя, например пузырьков водорода, частиц полировочной пасты при плохом обезжиривании, или вызвано осаждением шлама в процессе электролиза и т. д. Образование пор может быть связано и с самим процессом электрокристаллизации при определенных условиях. Характерным примером этого может служить осаждение пористого хрома.

Поры могут быть сквозными, т. е. доходящими до основного металла или подслоя, или замкнутыми; они могут иметь разнообразную форму и значительно отличаться по своим размерам. Обычно размеры пор невелики, а поэтому не могут быть различимы невооруженным глазом. Для выявления пор испытываемый образец обрабатывают специальным раствором. Такой раствор, не действуя на металл покрытия, должен реагировать через поры с металлом основы, образуя хорошо видимые продукты реакции.

Универсальным реагентом является раствор железосинеродистого калия $K_2[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль), который, реагируя с ионами железа, образует турбулеву синь, а с ионами меди—железосинеродистую медь, а с ионами никеля—железосинеродистый никель (рис. 102). Этот индикатор применим для определения медных, никелевых, хромовых, оловянных, свинцовых, серебряных и золотых покрытий. Методы определения пористости защитных и защитно-декоративных покрытий не могут быть использованы для исследования износостойких хромовых покрытий, так как поры и каналы, пронизывающие хромовое покрытие, имеют иной характер (большая протяженность и извилистость) и в большинстве своем не являются сквозными. Наиболее простым методом оценки пористости хромовых покрытий является визуальный метод, заключающийся в исследовании хромированной поверхности с помощью лупы и сравнении ее с эталонными образцами.

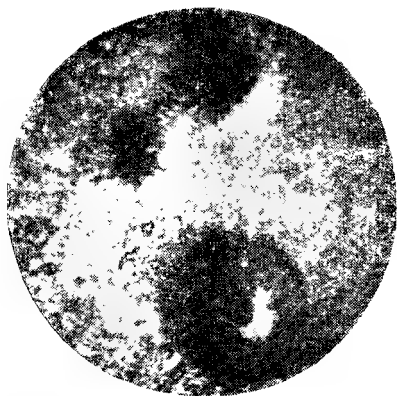


Рис. 102. Поры Na^+ никелевом покрытии $\times 25$.

В свою очередь для эталонных образцов, изготовленных при различных условиях хромирования, можно использовать способ планиметрирования. С этой целью на увеличенных микрофотографиях с помощью планиметра измеряют площадь, занимаемую порами. Пористость выражают в процентах от общей площади измеряемого участка.

Н. П. Федотьев, П. М. Вячеславов и С. Р. Юдилевич предложили очень точный метод определения пористости, основанный на вдавливании ртути. Этим методом можно определить объем пор с эффективным радиусом от 350 тысяч до нескольких ангстрем. Вдавливание ртути в поры хромированного образца производится с помощью специального ртутного поромера. При этом имеется возможность определить: 1) общий объем пор, 2) диаметр пор, 3) объем пор, соответствующий определенному диаметру пор.

В литературе описаны также и другие методы. Однако по целому ряду причин (сложность аппаратуры, расчетов и т. п.) они могут быть рекомендованы только для лабораторных исследований и для проверки эталонов.

§ 4. Механические испытания покрытий

Контроль прочности сцепления покрытий с основой. Одной из основных характеристик качества гальванических покрытий является прочность сцепления покрытия с основным металлом.

Межатомные силы, которые обуславливают сцепление между основным металлом и покрытием, заметно ослабевают с увеличением расстояния между атомами. По этой причине следы загрязнений, пленки жиров и окислов значительно влияют на прочность сцепления покрытия и основы и, следовательно, качество подготовки изделий перед покрытием играет здесь немаловажную роль. Сцепление, очевидно, будет тем лучше, чем более шероховатой и развитой будет поверхность основного металла, что можно объяснить увеличением площади соприкосновения между основным металлом и осадком. Следовательно, такие методы подготовки покрытия как пескоструйная обработка, шлифовка, травление должны благоприятно влиять на качество сцепления.

Необходимо также учитывать возможность взаимной диффузии металлов основы и покрытия. Скорость взаимной диффузии металлов прежде всего зависит от природы самих металлов; она может быть увеличена путем термообработки. В результате взаимной диффузии может иметь место в некоторых случаях не улучшение, а, наоборот, ухудшение сцепления, так как продукты взаимодействия обоих металлов могут образовать пограничный слой обладающий повышенной хрупкостью. Такое явление может иметь место при оцинковке железа.

Можно рекомендовать следующие качественные методы оценки прочности сцепления:

1. Испытание прочности сцепления покрытия на листовом материале производят, изгибая образец под углом 90 или 180° несколько раз до излома, затем с помощью лупы исследуют линию излома. Сцепление считается хорошим, если прочная связь покрытия с основным металлом сохранилась на 95% длины излома. Допускается образование мелких продольных и поперечных трещин.

2. Испытание проволоки производится наматыванием ее (10—15 витков) вокруг оправки определенного диаметра или применяется закручивание самой проволоки.

3. На поверхности испытуемой детали от руки наносится стальным лезвием ряд пересекающихся между собой и перпендикулярных друг другу царапин глубиной до основного металла. Количество царапин и расстояние между ними не ограничиваются. Если покрытие в местах пересечения царапин не отслаивается и не задирается, сцепление признается хорошим.

4. Для оценки сцепления можно использовать боек, падающий с определенной высоты. Прочность сцепления будет тем выше, чем больше ударов бойка выдержит испытуемый участок поверхности до отслаивания.

5. Образец нагревают в печи до определенной температуры и затем охлаждают. В силу различия коэффициентов расширения металла основы и покрытия при плохом сцеплении происходит отслаивание и вздутие.

Измерение твердости гальванических покрытий не относится к числу постоянных контрольных испытаний, но в ряде случаев является обязательным.

Как показали исследования, твердость покрытий находится в самой тесной связи со структурой электролитических осадков, которая в свою очередь зависит от условий электролиза (состав электролита, температура электролита, плотность тока и т. д.). Причем твердость электролитических осадков весьма значительно отличается от твердости тех же металлов, полученных термическим способом (рис. 103). В настоящее время наиболее точным и удобным методом измерения твердости гальванических покрытий

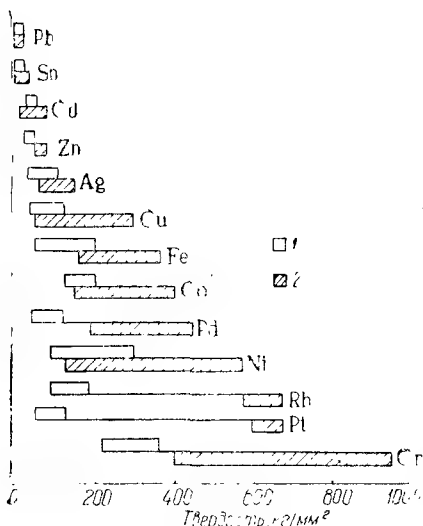


Рис. 103. Сравнение твердости некоторых металлов, полученных различными способами:

1 — металлургический способ; 2 — гальванический способ.

является метод статического вдавливания алмазной пирамиды под малыми нагрузками (от 2 до 200 г) или так называемый метод измерения микротвердости. Измерение микротвердости производится с помощью специального прибора—микротвердомера ПМТ-2 или ПМТ-3 конструкции М. М. Хрущева и Е. С. Берковича (рис. 104).

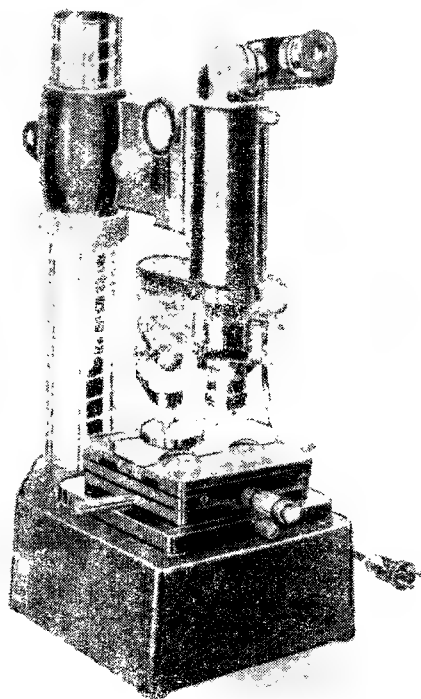


Рис. 104. Микротвердомер.

Микротвердость гальванических покрытий, определенная при различных нагрузках, как правило, не остается постоянной, уменьшаясь с увеличением нагрузки. По мере возрастания нагрузки значения микротвердости приближаются к постоянной величине. Для получения сравнимых данных измерение микротвердости должно производиться при постоянной диагонали отпечатка, для чего нагрузку на алмазную пирамиду меняют до получения отпечатка с требуемой диагональю. Проще производить измерение при постоянной нагрузке, однако, этот способ менее точен. На результаты измерения микротвердости большое влияние оказывает подготовка поверхности образца к испытанию. При шлифовке и полировке металла происходит наклеп, повышающий

твердость поверхностных слоев. Толщина наклепанных слоев для каждого металла различная. Так, для никеля толщина деформированного слоя не превышает 2 мк, для меди—3 мк, для железа—7 мк и т. д. Для снятия наклепа применяется электрополировка. Для правильного определения микротвердости гальванических покрытий необходимо также знать минимальную толщину слоя покрытия, при котором металл основы не будет оказывать искажающего влияния на точность измерений.

Н. И. Федотьев и П. М. Вячеславов установили, что минимальная толщина покрытия, при которой возможно измерение микротвердости, зависит от твердости покрытия и основы, а также от

применяемой нагрузки при вдавливании (или, что то же, от диагонали отпечатка).

Авторами предложена следующая эмпирическая формула расчета минимальной толщины гальванического покрытия для случая, когда основа мягче покрытия

$$l = \frac{(H_1 - H_2) d}{420}$$

где l —минимальная толщина покрытия, мк ;

H_1 —микротвердость покрытия при диагонали отпечатка 10 мк , кг/мм^2 ;

H_2 —микротвердость основы при диагонали отпечатка 10 мк , кг/мм^2 ;

d —диагональ отпечатка, мк .

В том случае, когда основа тверже покрытия, минимальная толщина покрытия должна быть больше глубины погружения алмазной пирамиды при вдавливании.

ЛИТЕРАТУРА К ЧАСТИ II

Акимов Г. В., Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946.

Бахвалов Г. Т., Турковская А. В., Коррозия и защита металлов, Металлургиздат, 1959.

Ваграмян А. Т., Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, 1950.

Ваграмян А. Т., Соловьева З. А., Методы исследования электроосаждения металлов, Изд. АН СССР, 1960.

Вайнер Я. В., Дасоян М. А., Оборудование, автоматизация и механизация цехов электрохимических покрытий, Машгиз, 1961.

Виткин А. И., Производство электролитически луженой жести, Металлургиздат, 1959.

Вячеславов П. М., Гальванические покрытия сплавами, Машгиз, 2-ое издание, 1961.

Вячеславов П. М., Круглова Е. Г., Контроль гальванических ванн и покрытий, Машгиз, 1961.

Гнусин Н. П., Моделирование электрических полей в электролитах. Ученые записки БИИЖТ, вып. IV, 1957.

Жаке П., Электролитическое и химическое полирование, Металлургиздат, 1959.

Изгарышев Н. А., Горбачев С. В., Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951.

Кочергин С. М., Текстура электроосажденных металлов, Металлургиздат, 1960.

Лайнер В. И., Кудрявцев П. Т., Основы гальваностегии, Металлургиздат, ч. I, 1953; ч. II, 1957.

Лайнер В. И., Гальванические покрытия легких сплавов, Металлургиздат, 1959.

Проблемы коррозии и защиты металлов. Труды V Всесоюзного совещания по коррозии и защите металлов, Изд. АН СССР, 1956.

Попилов Л. Я., Гальванопластика, Машгиз, 1961.

Путилова И. Н., Балезин С. А., Баранник В. П., Ингибиторы коррозии металлов, Госхимиздат, 1958.

Самарцев А. Г., Оксидные пленки на металлах, Изд. АН СССР, 1944.

Томашов Н. Д., Теория коррозии и защиты металлов, Изд. АН СССР, 1959.

Федотьев Н. П., Грилихес С. Я., Электрохимическое травление, полирование и оксидирование металлов, Машгиз, 1957.

Щиголов П. В., Электролитическое и химическое полирование металлов, Изд. АН СССР, 1959.

Galvanotechnik (früher Phänhauser), Leipzig, 1950.

Modern electroplating (edited by Allen G. Gray), N. Y., 1953.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Электролиз расплавленных сред впервые был применен свыше 150 лет тому назад Г. Дэви для выделения в свободном виде натрия и калия. Электролизом расплавленных соединений могут быть получены многие металлы, их сплавы и неметаллы. Однако в промышленности этот метод получил значение в основном для производства металлов, имеющих наиболее электроотрицательные электрородные потенциалы, и для получения некоторых их сплавов. Это относится главным образом к группе так называемых легких металлов, имеющих, как правило, невысокую температуру плавления и обладающих высокой химической активностью.

В настоящее время электролиз расплавленных сред приобретает все большее значение для технического получения тугоплавких металлов, таких, например, как титан, цирконий, торий, хром, марганец и других металлов, а также для получения фтора

Глава XXVIII

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕД

§ 1. Общие сведения

Установлено, что многие расплавленные соединения имеют высокую электропроводность, т. е. являются хорошо диссоциированными электролитами. Процессы в них подчиняются в основном тем же законам электрохимии, как и в водных растворах электролитов. Расплавленные соли обладают полной проводимостью, а процессы электролиза в них подчиняются законам Фарадея.

В расплавленных электролитах возможно создание тех же типов гальванических цепей, как и в водных растворах. Последовательность разряда ионов при электролизе расплавов сохраняет определенную зависимость, почти совпадающую с таковой для водных растворов. Из-за отсутствия воды процессы при

электролизе расплавов протекают гораздо проще. Однако электролиз расплавленных соединений сопровождается рядом специфических явлений. Причиной их является высокая температура процесса, вызывающая, как известно, резкое возрастание скорости химических реакций. Электролит и продукты электролиза могут реагировать между собой и с воздухом, а также с материалами электродов и электролизера. Возникающие при этом новые химические соединения и имеющиеся в технических солях примеси также не остаются безучастными, увеличивая количество возможных химических и электрохимических реакций.

В результате простая на первый взгляд схема процесса электролиза таких, например, солей, как $MgCl_2$ при получении магния или $NaCl$ при получении натрия, превращается в сложную.

Одной из важнейших проблем в технике электролиза расплавленных сред является рациональный выбор состава электролита. Обычно электролитом являются не индивидуальные расплавленные соединения, а их смеси. Это необходимо прежде всего для снижения температуры плавления электролита и проведения электролиза при наиболее низкой, рациональной для данного процесса температуре. Однако подбор добавок, снижающих температуру плавления основной (рабочей) соли, должен удовлетворять еще ряду требований. К ним относятся:

1) обеспечение достаточно высокой электропроводности, низкой вязкости и невысокого давления паров электролита;

2) поддержание необходимой для процесса плотности и поверхностного натяжения расплавленной смеси солей;

3) добавляемые соли не должны приводить к возрастанию вредных химических процессов (гидролиз, разрушение деталей электролизеров и др.);

4) солевые добавки не должны существенно повышать расходы на исходное сырье как по своей стоимости, так и по операциям, связанным с их предварительной подготовкой.

Наиболее важным условием для выбора состава электролита является то, чтобы добавки по своим электрохимическим свойствам не нарушали основных электродных процессов. Например, добавкой $PbCl_2$ к $MgCl_2$ можно снизить температуру плавления последнего; однако при электролизе этой смеси будет идти разложение $PbCl_2$, а не $MgCl_2$.

Проводить электролиз в необходимом направлении и при технически рентабельных условиях можно, только лишь учтя все возможные вредные побочные процессы и приняв меры к их исключению или сокращению. Для этого необходимо знать важнейшие физико-химические свойства расплавленных электролитов, зависимость их от температуры и состава смесей, механизм потерь продуктов электролиза, определяющих выход по току, а также механизм влияния плотности тока и различных примесей на электродные процессы.

§ 2. О потенциалах разряда ионов в расплавленных солях

Вопрос о правильном подборе флюсующих добавок к основному электролиту в первом приближении может быть решен на основании значений потенциалов разряда ионов при высоких температурах, т. е. на основании электрохимических рядов в расплавленных средах.

Однако величины отдельных электродных потенциалов в расплавах нам неизвестны. Экспериментальное определение их пока невозможно, так как для расплавленных солей не создан еще универсальный стандартный электрод сравнения. В качестве такового за последнее время предлагались хлорный, натриевый и другие электроды.

Наиболее вероятное представление о потенциалах разряда отдельных катионов из индивидуальных расплавленных солей можно получить из рассмотрения ряда напряжений, полученного путем измерений напряжения разложения или электродвижущих сил (э. д. с.) химических цепей типа



для галогенидов в расплавленном состоянии.

Приняв условно потенциал электрода



равным нулю и неизменным для всех расплавленных хлоридов при данных температуре и давлении хлора, можно установить ряд напряжений, например для 700°, по величинам э. д. с. химических цепей с хлоридами соответствующих металлов (табл. 28).

ТАБЛИЦА 28

Э. д. с. химических цепей для хлоридов
(при 700°)

Металл	Э. д. с., в	Температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \cdot 10^{-3} \text{ в/град}$	Металл	Э. д. с., в	Температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \cdot 10^{-3} \text{ в/град}$
Cs ⁺	3,68	—	Zn ²⁺	1,43	—0,400
Rb ⁺	3,62	—	Cd ²⁺	1,28	—0,629
Ba ²⁺	3,62	—1,600	Pb ²⁺	1,15	—0,625
Sr ²⁺	3,54	—1,600	Sn ²⁺	1,15	—
K ⁺	3,52	—1,300	Ni ²⁺	1,03	—
Li ⁺	3,41	—1,150	Co ²⁺	0,97	—
Ca ²⁺	3,38	—1,400	Ag ⁺	0,85	—
Na ⁺	3,35	—1,500	Cu ⁺	0,74	—
Ce ³⁺	2,83	—	Bi ³⁺	0,40	—
Mg ²⁺	2,51	—			

Порядок металлов в ряду напряжений, данный в табл. 28, следует рассматривать как приближенный и имеющий значение только для указанной температуры. Последнее обусловлено различием температурных коэффициентов э. д. с. и возможным в связи с этим перемещением металлов в ряду напряжений.

Для смешанных же электролитов и при электролизе, как и в водных растворах, потенциалы разряда отдельных ионов при данной температуре зависят от концентрации их в расплаве, от плотности тока и от материала электрода. Для расплавленных смесей процесс усложняется еще неизвестным молекулярным состоянием их, т. е. неопределенностью в вопросе о количественном и качественном составе смешанного расплава солей в отношении присутствующих в нем ионных и молекулярных агрегатов.

Однако данные табл. 28 позволяют выбрать приближенно в качестве возможных добавок к рабочей соли соединения металлов, стоящих

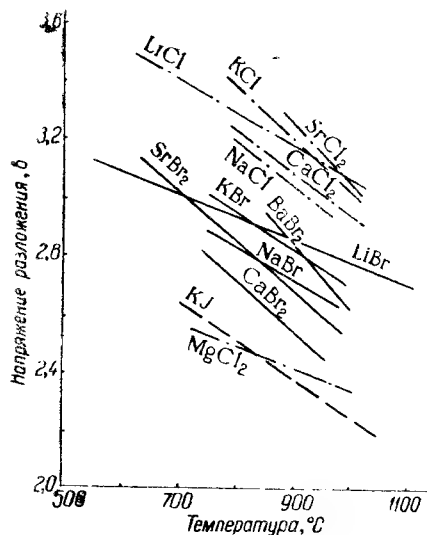


Рис. 105. Напряжение разложения некоторых расплавленных солей в зависимости от температуры.

в ряду напряжений при 700° выше катиона рабочей соли.

Что касается анионов, то более или менее надежным материалом для суждения о последовательности потенциалов их разряда из расплавов могут служить стандартные потенциалы при 25° для некоторых простых анионов:

Анион	OH^-	S^{2-}	J^-	Br^-	Cl^-	F^-
Стандартный потенциал, в	0,401	0,508	0,535	1,066	1,359	2,85

Следовательно, из-за большой разницы в величинах стандартных потенциалов простых анионов можно приближенно полагать, что и при высокой температуре потенциалы разряда ионов OH^- , Br^- и J^- будут меньше, чем потенциал разряда Cl^- , а для Cl^- меньше, чем для F^- .

Представление о влиянии на относительное расположение металлов в ряду напряжений природы аниона и природы солей — «растворителей» дают электрохимические ряды металлов, построенные недавно Делимарским и Григоренко на основании изме-

рения напряжения разложения расплавленных галогенидов при 1000° (табл. 29).

ТАБЛИЦА 29

Электрохимические ряды (ряды напряжений) в расплавленных галогенидах

Фторид		Хлорид		Бромид	
чистый	в NaF	чистый	в NaCl + KCl	чистый	в NaBr + KBr
Ba	Na	Ba	Na	K	Na
Sr	Ba	Sr	Mn	Ba	Ca
Ca	K	Ca	Al	Li	Mn
Na	Sr	Li	Zn	Na	Zn
Mg	Ca	K	Cd	Sr	Al
K	Mg	Na	Co	Ca	Cd
Li	Li	Mg	Ni	Mg	Pb
	Al	Mn	Bi	Mn	Co
	Mn	Al		Al	Ni
	Zn	Zn		Zn	
	Cd	Cd		Cd	
	Pb	Pb		Pb	
	Ni	Ni		Co	
	Bi	Co		Bi	
		Bi			

Величина напряжения разложения с повышением температуры линейно убывает, но разные соли, как указывалось, имеют различный температурный коэффициент, что может быть причиной перемены мест металлов в ряду напряжений (рис. 105).

Напряжение разложения, рассчитанное по уравнению Гиббса—Гельмгольца из значений изобарных потенциалов и теплоемкостей, имеет обычно более высокое значение, чем экспериментально найденные величины. Это указывает на то, что в расплавах существует явление деполяризации за счет взаимодействия продуктов электролиза.

§ 3. Равновесие металл—соль в расплавленном состоянии

Изучение равновесий типа



в расплавленном состоянии имеет существенное значение в теории и практике электролиза расплавленных сред. Фактически это единственный метод, позволяющий судить об истинном течении реакций, особенно при электролизе смесей солей с близкими значениями потенциалов выделения металлов.

Во многих случаях в технике широко используются реакции взаимодействия в расплавленных системах, как, например, при получении сплавов Na, Li, Ca между собой и со свинцом.

Большое значение имеет зависимость константы рассматриваемого равновесия от температуры и разбавления солевой или металлической фазы посторонними добавками. Опыт показывает,

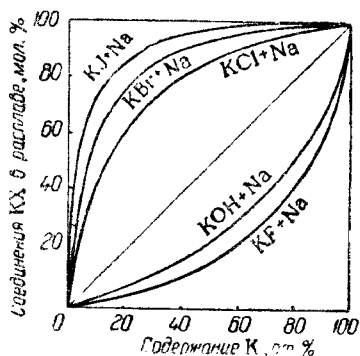
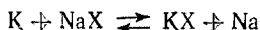


Рис. 106. Равновесие в системе $K + NaX \rightleftharpoons KX + Na$ (по Ринку).

что при разбавлении солевой фазы равновесие смещается в направлении понижения содержания в металлической фазе более электроотрицательного металла. Обратное смещение равновесия наблюдается при разбавлении металлической фазы, причем сдвиг равновесия может быть столь значительным, что порядок выделения металлов изменяется. Так, при электролизе расплавленной смеси $NaCl - BaCl_2$ на железном (индифферентном) катоде выделяется натрий, а при той же температуре на оловянном или свинцовом расплавленном катоде — преимущественно барий.

Природа анионов солей также влияет на состояние равновесия. Так, по данным Ринка, равновесие в расплавленной системе



смещается вправо в хлоридах, бромиды и нодидах, как это видно из рис. 106. Но во фторидах и гидроокисях наблюдается обратное соотношение: калий становится благороднее натрия. Этим обстоятельством пользуются в технике.

§ 4. Растворимость металлов в их расплавленных солях

В процессе электролиза расплавленных солей наблюдаются иногда весьма значительные потери металла. Это зависит как от конструктивных особенностей технических аппаратов, так и от физико-химических условий процессов. Рассматривая механизм потерь металла при электролизе расплавленных сред, Р. Лоренц установил, что основной причиной здесь является растворимость металлов в расплавах. Растворенный металл диффундирует частично к аноду, где взаимодействует с продуктами анодного разряда, а частично всплывает на поверхность электролита, где окисляется и испаряется. Устанавливается динамическое равновесие, когда вместо исчезнувшего из расплава растворенного металла растворяется новое количество его. При небольших по абсолютному значению количествах растворяющегося в соли металла потери его могут быть чрезвычайно велики. Поэтому дан-

ные по растворимости металлов в расплавленных солях и зависимости ее от физических и химических факторов приобретают большое практическое значение.

Много исследований посвящено выяснению природы растворимости металлов в расплавах.

Долгое время точка зрения о коллоидной природе растворения была ведущей. Раствор металла в расплаве был назван металлическим туманом, а система в целом—пирозолем. Однако в настоящее время считают, что растворение металла в расплавленной соли происходит без образования коллоидов, и растворяющийся металл, реагируя с солью, образует химические соединения с пониженной валентностью иона металла, например CaCl , PbCl , AlF и т. п. Последние устойчивы в определенном интервале температур и разлагаются на нормальную соль и металл с изменением температуры. При понижении температуры металл в расплаве может собираться в агрегаты коллоидных размеров.

Установлено, что с повышением температуры процесс растворения ускоряется и количество растворенного металла в расплаве также растет до некоторого предела.

Растворимость металлов в чистых солях обычно выше, чем в смесях солей, в особенности с резко различной природой катионов.

Например, растворимость Pb в PbCl_2 при 610° равна $3,74 \cdot 10^{-4}$ вес. %, а в эквимолекулярной смеси PbCl_2 — KCl только $0,06 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

§ 5. Физико-химические свойства расплавленных солей

Плотность является наиболее изученным свойством расплавленных сред. В зависимости от температуры для большинства соединений плотность меняется по закону прямой линии. Почти все чистые соли и их смеси хорошо подчиняются уравнению

$$d_t = d_{\text{пл}} - a(t - t_{\text{пл}})$$

где d_t —плотность при данной температуре t , г/см^3 ;

$d_{\text{пл}}$ —плотность при температуре плавления $t_{\text{пл}}$, г/см^3 ;

$t_{\text{пл}}$ —температура плавления, $^\circ\text{C}$.

В табл. 30 представлена зависимость плотности некоторых солей от температуры.

Вычисления плотности можно проводить вплоть до температур кипения солей.

Плотность смесей расплавленных солей не всегда подчиняется правилу аддитивности. Если принять, что $\frac{M}{d}$ —молярный объем

Зависимость плотности расплавленных солей от температуры

Галогенид	Формула для расчета плотности	Галогенид	Формула для расчета плотности
LiCl	$d=1,501-0,00043 (t-600^\circ)$	MgCl ₂	$d=1,682-0,00029 (t-712^\circ)$
NaCl	$d=1,549-0,00063 (t-800^\circ)$	CaCl ₂	$d=2,03-0,00040 (t-850^\circ)$
KCl	$d=1,539-0,00060 (t-750^\circ)$	BaCl ₂	$d=3,12-0,00060 (t-1000^\circ)$
LiF	$d=1,798-0,00044 (t-850^\circ)$	ZnCl ₂	$d=2,532-0,000583 (t-318^\circ)$
NaF	$d=1,942-0,00056 (t-1000^\circ)$	CdCl ₂	$d=3,320-0,000885 (t-600^\circ)$
KF	$d=1,878-0,00067 (t-900^\circ)$	PbCl ₂	$d=4,907-0,00144 (t-500^\circ)$

(где M —молекулярный вес, а d —плотность), то для молярного объема смеси двух солей имеем:

$$V = (N_1 M_1 + N_2 M_2) v$$

где v —удельный объем смеси;

N_1, N_2 —молярные доли компонентов;

M_1, M_2 —их молекулярные веса.

Если при смешении двух солей не происходит ни сжатия, ни расширения, то молярный объем смеси будет складываться из соответствующих объемов обоих компонентов:

$$V = N_1 M_1 v_1 + N_2 M_2 v_2$$

где v_1 и v_2 —соответственно удельные объемы первого и второго компонентов.

Однако при образовании реальных растворов расплавленных солей большей частью наблюдается изменение объема—расширение или сжатие и лишь иногда подчинение правилу аддитивности. Поэтому последнее можно применять только для грубых подсчетов. Правильнее иметь экспериментальные данные.

Отклонения от правила аддитивности наблюдаются также и для таких свойств расплавленных смесей соединений, как электропроводность и, в особенности, вязкость. Эти отклонения указывают на наличие сложного взаимодействия между компонентами смеси в расплавленном состоянии и сложного молекулярного состава расплавов. Экспериментальное изучение этих отклонений, увязываемое для сравнения с диаграммой плавкости солевых смесей, дает некоторые указания на присутствие в расплавленных смесях определенных молекулярных структур.

Вязкость расплавленных солей. Расплавленные соли являются очень подвижными жидкостями. В табл. 31 приведены величины коэффициентов вязкости для некоторых жидкостей и расплавленных солей.

Коэффициенты вязкости некоторых жидкостей

Вещество	Температура, °C	Вязкость, пуазы
Вода	20	0,01006
Этиловый спирт	25	0,01084
Бензол	20	0,00642
Ртуть	20	0,01558
Олово	389	0,01311
Касторовое масло	18	9,435
Серная кислота (100% раствор)	15	0,2694
NaCl (25% раствор)	20	0,0186
LiCl (расплавленный)	750	0,0099
NaCl »	900	0,0102
KCl »	850	0,0096
NaOH »	350	0,040
KOH »	400	0,023
NaNO ₃ »	353	0,0299
K ₂ Cr ₂ O ₇ »	407	0,1259
PbCl ₂ »	508	0,05061
AgNO ₃ (50 мол. %)—AgJ (50 мол. %)	200	0,0909
KCl (50 мол. %)—LiCl (50 мол. %)	800	0,0088
KCl (50 мол. %)—MgCl ₂ (50 мол. %)	650	0,0128

Зависимость вязкости от температуры для некоторых расплавленных солей представлена на рис. 107.

Как видно из рис. 107, вязкость расплавленных солей (особенно таких, как PbCl₂, K₂Cr₂O₇, LiNO₃ и др.) сильно уменьшается с повышением температуры, причем при более высоких температурах вязкость понижается в меньшей степени с ростом температуры, чем при более низких температурах. Последнее характерно и для обычных жидкостей.

Вязкость смесей расплавленных солей зависит от природы составляющих смесь солей и характера происходящего между ними взаимодействия. Смеси расплавленных солей, где нет комплексообразования (например, KNO₃—NaNO₃,

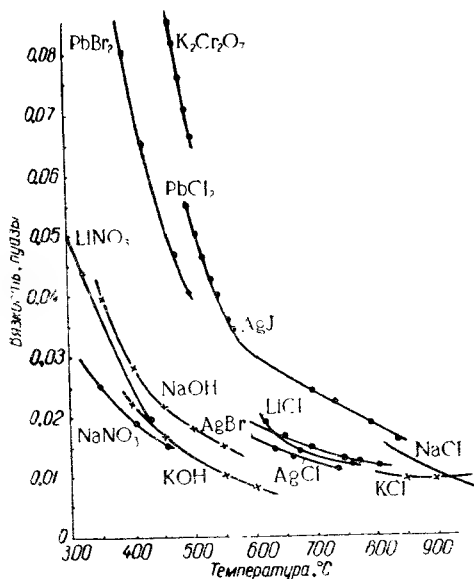


Рис. 107. Зависимость вязкости расплавленных солей от температуры.

KCl—NaCl, LiCl—KCl и ряд других), дают изотерму вязкости с вышуклостью к оси состава. Для смесей расплавленных солей, в которых взаимодействия приводят к образованию в растворе комплексных ионов (или на диаграмме состояния имеются определенные соединения), изотермы вязкости имеют часто весьма сложный вид. В качестве примера рассмотрим изотермы вязкости систем KCl—MgCl₂ и NaF—AlF₃. Как видно из рис. 108, изотермы вязкости в системе KCl—MgCl₂ характеризуются наличием перегиба, отвечающего образованию при кристаллизации химического соединения KCl—MgCl₂ (50 мол. % KCl). В системе

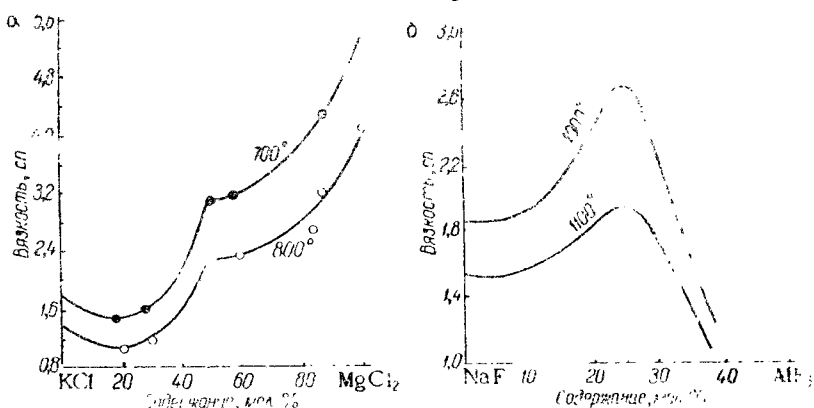


Рис. 108. Изотермы вязкости расплавов систем:
а — KCl—MgCl₂; б — NaF—AlF₃.

NaF—AlF₃ изотермы вязкости имеют максимум, отвечающий 25 мол. % AlF₃, т. е. образованию при кристаллизации химического соединения 3NaF·AlF₃.

Однако сложный ход изотерм вязкости отмечается и для таких систем (например, BaCl₂—NaCl, CaCl₂—NaCl), для которых диаграмма состояния не дает каких-либо указаний на существование в расплаве комплексных ионов.

Поверхностное натяжение. Поверхностный слой расплавленной соли или смеси их отличается по своим свойствам от основной массы расплава. Ионы или молекулы, находящиеся в поверхностном слое расплава, испытывают одностороннее притяжение со стороны ниже лежащих слоев ионов или молекул. Таким образом, расплав как бы окружен тонкой пленкой поверхностных ионов или молекул, оказывающей сильное давление на расплав и сжимающей его. При увеличении поверхности расплава приходится совершать работу, преодолевая ионные или молекулярные силы взаимодействия.

Работа, необходимая для образования 1 см² новой поверхности расплавленной соли (при условии, что образование поверхности

происходит изотермически и обратимо), называется поверхностным натяжением и обозначается σ . Поверхностное натяжение может быть также определено как сила, действующая на 1 см линии (нормально к ее направлению), проведенной на поверхности жидкости. В соответствии со сказанным размерность поверхностного натяжения будет выражаться в эрг/см^2 или в дин/см .

Расплавленные соли на границе с газовой фазой обладают большим поверхностным натяжением, сравнимым с поверхностным натяжением жидких металлов. В табл. 32 приведено поверхностное натяжение расплавленных солей и других жидкостей.

ТАБЛИЦА 32

Поверхностное натяжение различных жидкостей

Вещество	Температура, °C	Поверхностное натяжение, дин/см	Вещество	Температура, °C	Поверхностное натяжение, дин/см
H ₂ (жидкий) . . .	—252,6	2,12	Na ₂ SO ₄ (10% раствор)	18	75,15
Cl ₂	— 72	33,6	NaCl (расплавленный)	803	113,8
C ₂ H ₅ O	20	16,96	Na ₂ SO ₄ (расплавленный)	884	196,0
C ₂ H ₅ OH	20	22,72	NaF (расплавленный)	990	202,0
CH ₃ COOH	20	27,57	BaCl ₂ (расплавленный)	960	174,4
C ₆ H ₆	20	29,29	Hg (в вакууме)	20	476
H ₂ O	20	72,8			
H ₂ SO ₄ (50% раствор)	18	77,3			
NaCl (10% раствор)	18	75,51			

Для большинства расплавленных солей поверхностное натяжение линейно уменьшается с увеличением температуры. Оно связано также строением соли; так для солей с молекулярной кристаллической решеткой (например, SiCl₄, AlCl₃, BiCl₃, SnCl₄ и др.) поверхностное натяжение меньше, чем для расплавов солей с ионной кристаллической решеткой.

Поверхностное натяжение многих смесей расплавленных солей подчиняется правилу аддитивности, лишь иногда отклоняясь от него.

Большое значение для практики имеет поверхностное натяжение расплавов на границе с твердой поверхностью (графит, уголь, шамот, железо). Эта величина измеряется краевым углом смачивания θ , заключенным между касательной к капле расплавленной соли и горизонтальной поверхностью твердого тела. Чем меньше θ , тем меньше межфазное натяжение, тем лучше расплавленная соль смачивает твердую поверхность.

В табл. 33 приведены значения краевых углов смачивания расплавленных фторидов и хлоридов на угле и графите при температурах, близких к температуре плавления.

**Смачивание угля и графита
расплавленными галогенидами**

Соль	Темпе- ратура, °C	Краевой угол сма- чивания θ , градусы	
		на угле	на графите
LiF	1050	134	—
NaF	1050	75	—
KF	1050	49	—
NaCl	800	78	132
KCl	800	28	36
CaCl ₂	850	119	133
BaCl ₂	1000	116	124
Na ₃ AlF ₆	1000	134	144

**Удельная электропроводность
некоторых расплавленных солей
и водных растворов**

Электролит	Темпе- ратура, °C	Концен- трация, вс. %	Удельная электропро- водность, ом ⁻¹ ·см ⁻¹
NaCl (раствор)	18	5	0,0672
		25	0,2135
H ₂ SO ₄	18	5	0,2085
		25	0,7171
NaOH	15	10	0,3124
		20	0,3270
NaCl (рас- плавлен- ный)	850	—	3,5
NaOH	320	—	2,12
LiCl	620	—	5,895

Смачивающая способность хлоридов и фторидов щелочноземельных металлов крайне мала. Существенное влияние на смачиваемость оказывает природа твердой поверхности. Хуже всего расплавы галогенидов смачивают графит, лучше смачивается уголь и еще лучше металлические поверхности, а также магнитный мат и т. п.

Электропроводность расплавов. В твердом состоянии большинство солей обладает ионной кристаллической решеткой. Такие соли в расплавленном состоянии имеют высокую электропроводность, значительно большую, чем наиболее электропроводные водные растворы электролитов (табл. 34).

Соединения с ковалентной связью, с молекулярной кристаллической решеткой, имеют малую электропроводность в расплавленном состоянии, например, BeCl₂, AlCl₃, TiCl₄ и т. п. (табл. 35).

С повышением температуры удельная электропроводность расплавов возрастает. Но для этой зависимости не найдено еще выражения, которое удовлетворительно отражало бы ее для различных солей и особенно их смесей. Для большинства солей и их смесей экспериментальные данные хорошо описываются уравнением второй или даже третьей степени, например:

$$\kappa_t = \kappa_0 [1 + \alpha(t - t_0) + \beta(t - t_0)^2 + \dots]$$

Такого рода уравнения являются эмпирическими и могут быть использованы для интерполирования.

Электропроводность смеси расплавленных солей зависит не только от количественного состава и величины электропроводности отдельных солей, но и от происходящего при смешении взаимодействия. При смешении одной проводящей и другой плохо

Эквивалентная электропроводность хлористых соединений при температурах плавления

HCl 10 ⁻⁶					
LiCl 166	BeCl ₂ 0,086	BCl ₃ 0	CCl ₄ 0		
NaCl 133,5	MgCl ₂ 28,8	AlCl ₃ 1,5 · 10 ⁻⁵	SiCl ₄ 0	PCl ₅ 0	
KCl 103,5	CaCl ₂ 51,9	ScCl ₃ 15	TiCl ₄ 0	VCl ₅ 0	
RbCl 78,2	SrCl ₂ 55,7	YCl ₃ 9,5	ZrCl ₄ —	NbCl ₅ z = 2 · 10 ⁻⁷	MoCl ₆ z = 1,8 · 10 ⁻⁶
CsCl 66,7	BaCl ₂ 64,6	LaCl ₃ 29,0	HfCl ₄ —	TaCl ₅ z = 3 · 10 ⁻⁷	WCl ₆ z = 2 · 10 ⁻⁶
			ThCl ₄ 16		UCl ₄ z = 0,34

проводящей солей наблюдается уменьшение электропроводности смеси с увеличением концентрации плохо проводящей ток соли, т. е. электропроводность смеси уменьшается с разбавлением. Подобное поведение наблюдается в системах: NaPO₃—B₂O₃, Na₃AlF₆—Al₂O₃, MgCl₂—KCl и ряде других, в которых электропроводность падает по мере увеличения содержания плохо проводящего ток вещества. На рис. 109 показано изменение удельной электропроводности KCl при разбавлении MgCl₂.

Интересные результаты были получены при смешении двух плохо проводящих ток солей. Так, при смешении AlBr₃ с SbBr₃ (рис. 110) или AlJ₃ с SbJ₃, которые сами по себе плохо проводят ток, образуются растворы, обладающие хорошей электропроводностью. Работами В. А. Плотникова с сотрудниками было показано, что в таких системах при смешении образуются определенные соединения, которые, распадаясь на ионы, обуславливают высокую электропроводность смеси. На основе этих представлений удалось объяснить ненормально высокие электропроводности в ряде систем, образованных из веществ, плохо проводящих ток, включая и системы с органическими веществами.

При вычислении удельной электропроводности смесей можно пользоваться формулами

$$\kappa = \kappa_1 P_1 + \kappa_2 P_2 \quad \text{и} \quad \kappa = \kappa_1 v_1 + \kappa_2 v_2$$

где χ_1 и χ_2 —удельные электропроводности, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;
 ρ_1 и ρ_2 —содержание солей, вес. %;
 v_1 и v_2 —содержание солей, объемные доли.

Первой формулой пользуются тогда, когда значения плотностей солей близки. Однако следует заметить, что ни та, ни другая формулы не дают правильных результатов, особенно когда при смешении происходит взаимодействие, приводящее к образованию комплексных ионов. В ионных растворах, как правило, наблюдаются отклонения электропроводности смеси от правила аддитивности в сторону уменьшения.

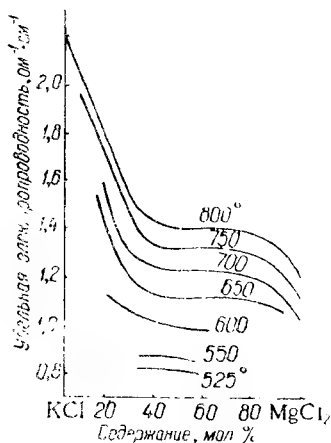


Рис. 109. Изотермы удельной электропроводности расплавов системы $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$.

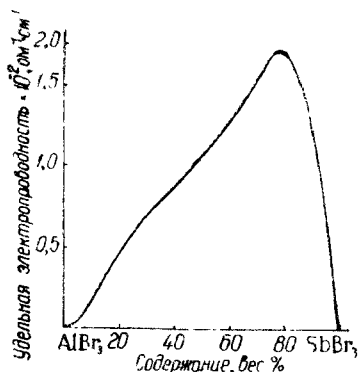


Рис. 110. Изотермы удельной электропроводности расплавов системы $\text{AlBr}_3-\text{SbBr}_3$ при $99,5^\circ$.

Движению ионов в расплаве противодействует вязкость среды. Для расплавов хорошо выполняется зависимость

$$\chi'' \cdot \eta = \text{const}$$

где χ —удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;
 n —показатель степени, обычно больше единицы;
 η —вязкость расплавов, сн .

Большая величина коэффициента n указывает на некоторую задержку роста электропроводности с повышением температуры по сравнению с падением вязкости расплава.

§ 6. Анодный эффект

Анодный эффект—характерное явление, наблюдаемое при электролизе расплавленных солей. Это явление заключается в том, что нормально протекающий процесс электролиза внезапно

прерывается, напряжение на единичной ванне резко возрастает, а сила тока уменьшается. Газы, легко удалявшиеся до этого от анода в виде пузырьков, теперь, при анодном эффекте, как бы обволакивают анод газовой пленкой и оттесняют электролит от поверхности анода. Между анодом и электролитом появляется световая полоса—кольцо, состоящее из множества мельчайших искр. Анодный эффект, как правило, является вредным для промышленного электролиза, так как увеличивает расход энергии, ведет к разрушению анодов и т. п.

Механизм анодного эффекта сложен. Однако основными причинами возникновения его являются такие, которые ухудшают смачиваемость поверхности анода электролитом.

Для каждого электролита существует критическая (максимальная) плотность тока на аноде, выше которой наступает анодный эффект. Легче он наступает в расплавленных фторидах, труднее в хлоридах и еще труднее в бромидов и иодидах. Критическая плотность тока для одного и того же электролита возрастает с повышением температуры, с увеличением содержания в расплаве окислов и зависит при прочих равных условиях от материала анода.

§ 7. Закон Фарадея и выход по току

Выход по току при электролизе расплавленных солей обычно ниже теоретического и ниже, чем в водных растворах. Однако тщательные опыты многих исследователей исключают сомнения в справедливости закона Фарадея применительно к расплавам. Лоренц, Аппельберг и многие советские авторы показали, что выход по току в расплавленных средах понижается при повышении температуры и понижении плотности тока. Добавки «индифферентных» солей повышают выход по току, а примеси железа, сульфатов и влаги снижают его. Конструктивные особенности аппаратов для электролиза также оказывают влияние на выход по току. Уменьшение расстояния между электродами и увеличение общего количества электролита приводят к снижению выхода по току. Хорошее разделение электродных пространств друг от друга, наоборот, способствует получению высоких выходов по току.

Рассматривая механизм потерь, вызывающих отклонения от закона Фарадея, можно установить, что причиной снижения выхода по току являются следующие процессы:

- 1) растворение продуктов электролиза, преимущественно катодных, в расплаве;
- 2) диффузия католита и анолита навстречу друг другу;
- 3) реакция взаимодействия растворенных в электролите продуктов электролиза с образованием исходной соли.

Наблюдается также испарение продуктов электролиза и наличие побочных химических реакций.

Скорость указанных процессов (определяющих потери) возрастает с повышением температуры, что и приводит к понижению выхода по току. Поэтому температура является основным факто-

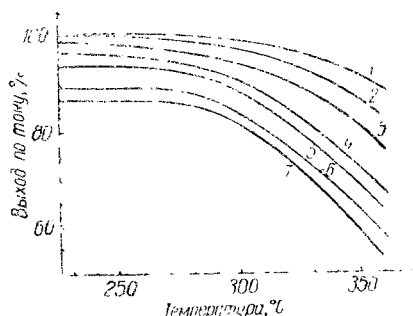


Рис. 111. Зависимость выхода по току при электролизе $\text{SnCl}_2\text{—KCl}$ от температуры при различных значениях катодной плотности тока:

1—10 a/cm^2 ; 2—5 a/cm^2 ; 3—2 a/cm^2 ; 4—1 a/cm^2 ; 5—0,75 a/cm^2 ; 6—0,5 a/cm^2 ; 7—0,3 a/cm^2 .

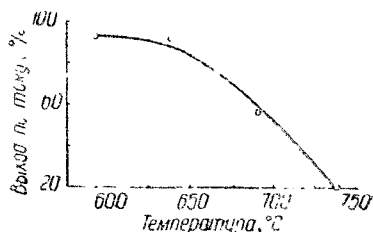


Рис. 112. Выход по току в зависимости от температуры (в расплаве NaCl—CaCl_2)

ром, определяющим величину выхода по току при электролизе расплавов (рис. 111 и 112).

Однако слишком сильное снижение температуры иногда также недопустимо, так как оно может изменять физико-химические свойства электролита. Например, возрастает вязкость электролита, увеличивая механические потери металла, или уменьшается разность плотностей металла и расплава, что также приводит к возрастанию потерь металла (Mg , Al).

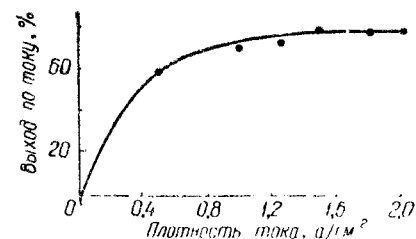


Рис. 113. Влияние плотности тока на выход по току при электролизе криолитоглиноземных расплавов.

(рабочей) соли не только снижают температуру плавления электролита, но и улучшают его физико-химические свойства.

С увеличением катодной плотности тока выход по току обычно возрастает до некоторого предела, что видно из рис. 111 и 113. Это объясняется тем, что с ростом катодной плотности тока абсолютное количество выделяющегося при электролизе металла увеличивается, в то время как потери его возрастают в меньшей степени.

Однако повышение катодной плотности тока связано обычно и с увеличением таковой и на аноде; это приводит к общему возрастанию напряжения на электролизере и к увеличению удельного расхода электроэнергии. Поэтому выбор оптимальных электродных плотностей тока зависит от ряда конкретных условий для данного процесса.

Сделано много попыток, чтобы установить математическую зависимость выхода по току при электролизе расплавов от температуры, плотности тока и расстояния между электродами. Однако предложенные уравнения либо ограниченно применимы, либо носят чисто эмпирический характер без достаточного физического смысла. Это указывает еще раз на сложность и многообразие процессов при электролизе расплавленных солей.

При выделении металлов на жидком катоде из другого металла выход по току, кроме всех перечисленных факторов, зависит существенно от состава катодного сплава. По мере возрастания в сплаве содержания выделяемого металла, выход по току имеет тенденцию к снижению (рис. 114). Это, видимо, связано с увеличением растворения металла из катодного сплава при возрастании в нем концентрации выделяемого металла.

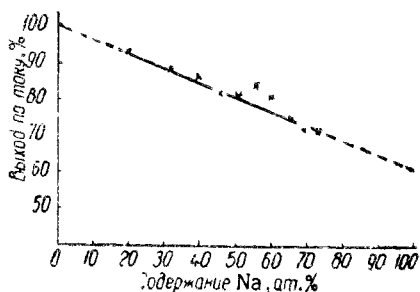


Рис. 114. Выход по току в зависимости от содержания натрия в сплаве Na—K—Pb

Глава XXIX

АЛЮМИНИЙ

§ 1. Общие сведения

Алюминий является самым распространенным металлом в природе. Он входит в состав глин, полевых шпатов, слюд и многих других минералов. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 8,8 вес. % (по данным Виноградова).

Впервые он был получен Веллером в 1827 г. действием металлического калия на хлорид алюминия. Затем до конца 80-х годов XIX в. алюминий получали путем вытеснения металлическим натрием из расплавленной соли $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$. Себестоимость алюминия была высокой.

С открытием электролитического способа получения алюминия (1886 г.) Эру (Франция) и Холлом (США) производство его стало

быстро возрастать, а стоимость уменьшаться. В настоящее время алюминий получают в миллионах тонн в год электролизом раствора окиси алюминия в расплавленном криолите. В табл. 36 показано развитие мирового производства первичного алюминия.

ТАБЛИЦА 36

Мировое производство первичного алюминия (без СССР)

Год	Производство, тыс. т	Сила тока на ванну, а	Год	Производство, тыс. т	Сила тока на ванну, а
1890—1899	28,0	4 000	1940	727,0	45 000
1900	7,3	8 000	1950	1286,0	60 000
1910	43,1	12 000	1957	2731,0	До 130 000
1920	147,7	20 000	1961	4300	~ 250 000
1930	265,7	30 000			

Электролитический способ получения алюминия принципиально сохранился до настоящего времени. Однако его техническое оформление значительно изменилось, как и производства чистой окиси алюминия, криолита и угольных материалов. Развитие техники производства алюминия сопровождалось обширным изучением теории процессов.

Термические методы получения алюминия, утратившие значение в конце XIX в., вновь возродились за последние годы, главным образом для производства сплавов алюминия с кремнием.

Большое значение в развитии производства алюминия имели работы русских и советских ученых. В 90-х годах XIX в. русский химик К. И. Байер впервые разработал щелочной способ производства чистой окиси алюминия из бокситов, получивший мировое признание. Затем А. А. Яковкиным, И. С. Лилеевым и другими были разработаны способы переработки высококремнистых бокситов на глинозем спеканием боксита с содой и известняком. В 1915 г. А. Н. Кузнецов и Е. И. Жуковский предложили электротермический способ извлечения глинозема из низкосортных алюминиевых руд через алюминаты щелочноземельных металлов.

Значительные успехи в последние годы были достигнуты под руководством И. Л. Талмуда по разработке комплексного передела нефелинов на окись алюминия, поташ, соду и цемент.

Теория электролитического способа получения алюминия впервые была разработана в начале XX в. П. П. Федотьевым.

В 1929 г. на ленинградском заводе «Красный выборжец» под руководством П. П. Федотьева Н. П. Федотьевым были впервые в СССР проведены полузаводские опыты по получению алюминия из отечественного сырья.

В 1930 г. был пущен Ленинградский опытный алюминиевый завод, в 1932 г.—Волховский, в 1933 г.—Днепропетровский, а в последующие годы—еще ряд новых алюминиевых заводов. В создании

их крупную роль сыграли П. П. Федотьев, П. Ф. Антипин, Ю. В. Баймаков, В. П. Машовец, В. М. Гуськов, Г. А. Абрамов, А. И. Беляев и сотрудники различных институтов, главным образом из ВАМИ и Гипроалюминия.

§ 2. Свойства и применение алюминия

Алюминий представляет собой серебристо-белый легкий металл плотностью $2,7 \text{ г/см}^3$, плавящийся при 659° , с температурой кипения около 2500° . При обычной температуре алюминий не изменяется на воздухе, так как быстро покрывается тонким плотным слоем окиси, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют алюминий, особенно при нагревании. Очень легко растворяется алюминий в щелочах, образуя алюминаты. Холодная азотная кислота пассивирует алюминий.

В виде порошка или тонкой алюминиевой фольги алюминий может при сильном нагревании воспламеняться и сгорает ярким пламенем с большим выделением тепла. Последнее свойство алюминия используется для приготовления некоторых взрывчатых смесей и при термитной сварке рельс и балок.

Металлический алюминий легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие листы.

Алюминий используют в авиа- и автопромышленности, где его применяют в виде сплавов, имеющих высокие механические свойства. Например, прочность на разрыв литого алюминия 9—12 кг/см^2 , прокатанного 20—26 кг/см^2 , а некоторых сплавов алюминия после термической обработки доходит до 45 кг/см^2 , т. е. достигает прочности углеродистой стали, при небольшой плотности—около 3 г/см^3 .

Количество легких сплавов на основе алюминия весьма обширно. Как правило, в них содержится до 95% Al и остальное—присадки Cu, Mn, Mg, Ni и иногда других металлов. Это прокатные сплавы. К литейным сплавам на основе алюминия относятся силумин (87% Al и 13% Si), а также сплавы Al с Zn и Cu. Кроме того многие сплавы на магниевой или медной основе также содержат добавки алюминия.

Одним из ценных свойств алюминия является его высокая электропроводность, равная 60% проводимости чистой меди. А так как алюминий в 3 с лишним раза легче меди, то одинаковую с медью электропроводность будут иметь алюминиевые провода и провода, будучи в 2 раза легче медных.

Широкое применение получил алюминий в химической промышленности для изготовления различных сосудов и аппаратуры для хранения и производства органических кислот, спиртов, жиров, масел и других веществ, в пищевой промышленности—для изготовления аппаратуры и фольги. Из алюминия изготавливают также

мебель, посуду, краску и т. д. Алюминий используют в строительстве, при изготовлении различных приборов, а также в качестве восстановителя и модификатора в металлургии.

§ 3. Получение сырья для производства алюминия

Исходное сырье. Из многочисленных минералов, содержащих алюминий, исходным сырьем для получения алюминия или его сплавов с кремнием являются бокситы, нефелины, алуниты и каолины. Основной промышленной рудой для получения окиси алюминия служит боксит. В последнее время начали перерабатывать на глинозем также нефелины и алуниты.

Бокситы содержат в основном 50—60% Al_2O_3 , 1—15% SiO_2 , 2—25% Fe_2O_3 , 2—4% TiO_2 , 10—30% H_2O . Возможны примеси окислов других элементов.

Крупные месторождения бокситов известны во Франции, Венгрии, Греции, Югославии, в США, а также в Африке. В СССР эксплуатируются месторождения тихоокеанских и уральских бокситов и разведаны месторождения их в Сибири.

Нефелин отвечает формуле $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$.

Богатейшие запасы нефелина имеются на Кольском полуострове в виде апатито-нефелиновых пород. Последние, после флотационного обогащения для выделения апатитовой фракции, дают хвосты, содержащие до 95% нефелина, идущего для комплексной переработки на глинозем, поташ, соду и цемент.

Алунитам отвечает формула $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$. Они встречаются в СССР, а также в США, Италии, Австралии и Корее.

Каолины, которые содержат до 40% Al_2O_3 , могут быть использованы для получения глинозема. Однако вследствие высокого содержания SiO_2 из каолинов выгоднее получать сплавы алюминия с кремнием.

Производство глинозема. К одной из наиболее ответственных стадий получения алюминия электролитическим путем относится производство чистой окиси алюминия. Основные компоненты, сопутствующие алюминию в рудах: Fe, Si, Ti, являются более электроположительными, чем алюминий, и при электролизе будут переходить в последний, загрязняя его и ухудшая физико-химические и механические свойства.

Из различных предложенных в свое время способов получения чистой окиси алюминия можно выделить три группы: щелочные, кислотные и электротермические. Последние два способа практически не применяются.

Применительно к переработке бокситов наиболее широкое применение получили способы первой группы; при обработке щелочью получают водорастворимый алюминат натрия NaAlO_2 , отделяемый от нерастворимого остатка.

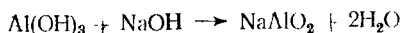
Разложением растворов алюмината выделяют гидроокись алюминия, которая при последующей прокатке превращается в окись

алюминия, а раствор возвращают на выщелачивание новых порций боксита.

Впервые этот способ, как уже указывалось, предложил Байер. Сущность способа заключается в непосредственном выщелачивании глинозема щелочными растворами при 160—170° и давлении 3—4 (и больше) *ат* с получением алюминатного раствора. Последний самопроизвольно разлагается в присутствии свежесажженной $\text{Al}(\text{OH})_3$ с выделением гидроокиси алюминия. Технологическая схема производства глинозема по способу Байера в упрощенном виде представлена на рис. 115.

Боксит дробят и измельчают в растворе щелочи, пульпу подают в автоклавы и обрабатывают 40% раствором NaOH в течение 2—3 час.

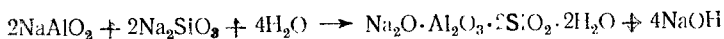
При этом, например, гидроокись алюминия, находящаяся в боксите, растворяется:



Кремнезем, имеющийся в боксите, также растворяется с образованием силиката натрия:



Далее силикат натрия реагирует с алюминатом, образуя нестворимый натриевый алюмосиликат, выпадающий в осадок:



Присутствие в боксите кремнезема неизбежно связано с потерей щелочи и понижением извлечения в раствор глинозема при выщелачивании. Поэтому способ Байера для бокситов с большим содержанием кремнезема (свыше 5—6% SiO_2) применять нецелесообразно.

Пульпу после выщелачивания направляют в самонспаритель, затем раствор разбавляют промывными водами и направляют в сгустители для отделения красного шлама, идущего после отмывки в отвал. Слив из сгустителей, представляющий собой раствор алюмината натрия и содержащий 120 г/л Al_2O_3 , и 135 г/л Na_2O , подвергают гидролизу. Эта операция, называемая выкручиванием или декомпозицией, осуществляется при разбавлении растворов в специальных аппаратах-декомпозиерах. Для ускорения процесса декомпозиции в раствор вводят в качестве затравки часть ранее полученной гидроокиси алюминия для создания первичных центров кристаллизации. Продолжительность процесса выкручивания составляет 75—90 час.

Полученная гидратная пульпа сгущается и разделяется в классификаторах на мелкую и крупную фракции. Первую используют в процессе выкручивания в качестве затравки, а крупные частицы гидроокиси алюминия тщательно промывают, фильтруют и под-

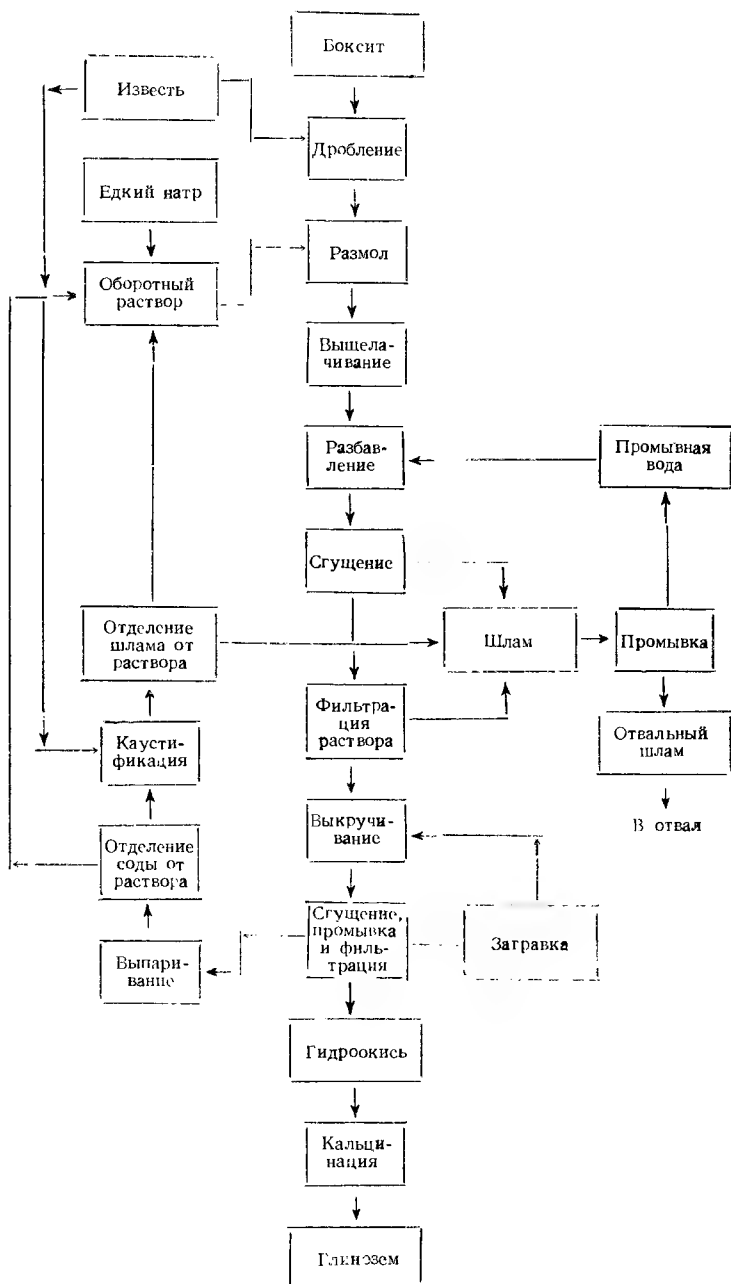


Рис. 115. Технологическая схема производства глинозема по способу Байера

вергают кальцинации до полного обезвоживания во вращающихся трубчатых печах, нагреваемых до 1200°. После этого охлажденный глинозем поступает на электролиз.

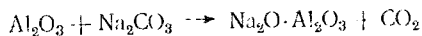
Раствор после отделения $\text{Al}(\text{OH})_3$ содержит до 140 г/л Na_2O ; его выпаривают и возвращают в автоклавы на выщелачивание. При этом из раствора выпадают кристаллы соды, получившейся при взаимодействии едкого натра с карбонатами шихты и CO_2 воздуха. Едкий натр регенерируют действием гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и направляют на выщелачивание боксита.

Для получения 1 т Al_2O_3 расходуют около 2,5 т боксита, до 200 кг NaOH и до 120 кг извести (на регенерацию щелочи).

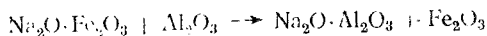
При большом содержании в бокситах SiO_2 для получения глинозема применяют способ спекания или комбинированный щелочной способ.

Способ спекания, применительно к отечественному сырью, разработан в ГИПХ А. А. Яковкиным и И. С. Лилесвым. Схема его представлена на рис. 116.

Размолотый боксит тщательно смешивают с содой и известью и обжигают в трубчатых вращающихся печах при 1000—1200°. Спекание приводит к образованию алюмината и феррита натрия и силиката кальция. При температуре около 700° окислы алюминия и железа, находящиеся в боксите, реагируют с содой:



при 900°:



Получается также алюмосиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, но в присутствии извести большая часть его образует вновь алюминат натрия и двукальциевый силикат:



Таким образом, основными составляющими спека являются $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Для получения спека такого состава необходимо вводить в шихту: 1 моль Na_2CO_3 на 1 моль Al_2O_3 , 1 моль соды на 1 моль Fe_2O_3 и 2 моля CaCO_3 на 1 моль SiO_2 .

Двуокись титана и, частично, SiO_2 образуют нерастворимый титанат и силикат кальция, а часть SiO_2 дает растворимый силикат натрия. Полученный спек охлаждают, размалывают и выщелачивают водой. В раствор переходят алюминат и силикат натрия, феррит натрия разлагается и дает в осадке гидроокись железа. В воде не растворяются титанат и силикат кальция; с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ они образуют красный шлак, идущий в отвал.

Отфильтрованный алюминатный раствор идет на обескремнивание с помощью известкового молока и нагревания в автоклавах

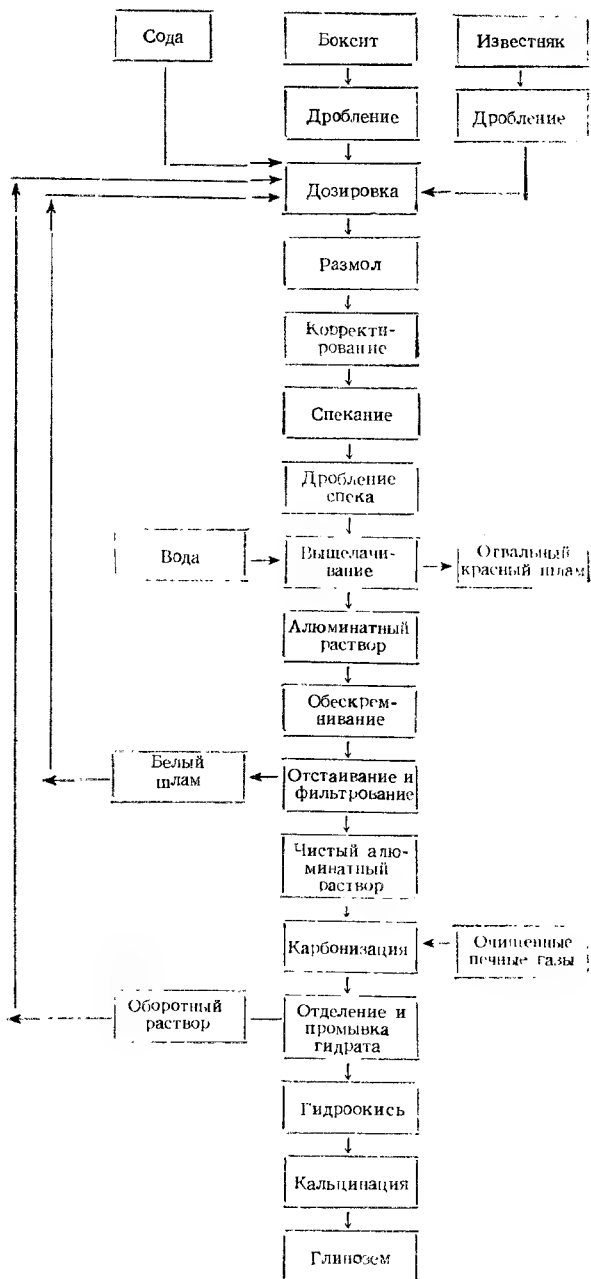


Рис. 116. Технологическая схема получения глинозема по способу спекания

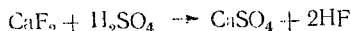
под давлением 1,5—2,5 ат. Большая часть SiO_2 переходит в осадок в виде алюмосиликата кальция и натрия. Этот осадок—белый шлам—отделяют и фильтрат алюмината натрия разлагают, в отличие от способа Байера, карбонизацией. В карбонизаторы, содержащие подогретый раствор алюмината, пропускают при перемешивании отходящие печные газы, содержащие CO_2 . Карбонизацию не доводят до конца, чтобы вместе с осаждающейся гидроокисью алюминия не выпадала SiO_2 из имеющегося раствора силиката натрия.

Раствор соды фильтруют от $\text{Al}(\text{OH})_3$, выпаривают и соду возвращают на спекание с новыми порциями боксита. Промытую $\text{Al}(\text{OH})_3$ прокаливают для получения Al_2O_3 .

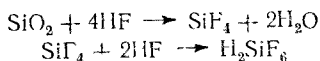
Описанный способ может быть применен к большему числу материалов, в частности к нефелинам. После отделения от апатита нефелиновые «хвосты» содержат до 45% SiO_2 , около 30% Al_2O_3 и до 20% суммы окислов натрия и калия. Последнее обстоятельство позволяет отказаться от добавления в шихту для спекания соды. В этом случае шихта состоит только из нефелина и известняка. Измельченный известняк смешивают с нефелином и спекают в трубчатых печах так же, как поступали с бокситовыми рудами. Дальнейшая схема переработки спека мало отличается от схемы переработки бокситового спека.

Высокое содержание в нефелине окислов калия и натрия позволяет извлекать из растворов после осаждения глинозема поташ и соду, а известково-кремнистые шламы использовать как сырье для изготовления цемента.

Производство криолита. Для получения алюминия электролизом необходим криолит Na_3AlF_6 . Криолит в природе встречается редко (Гренландия), поэтому для нужд алюминиевой промышленности его получают искусственно. Он должен быть свободен от примесей кремнезема и окиси железа, а также влаги и сульфатов. Общее содержание примесей не должно быть выше 4%. Основным сырьем для получения его является плавиковый шпат CaF_2 . Последний, обогащенный до содержания 95—96% CaF_2 и размолотый, нагревают во вращающихся трубчатых печах с серной кислотой до 200°, получая при этом гипс и фтористый водород:

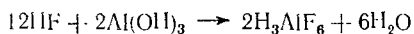


Содержащийся в плавиковом шпате кремнезем реагирует с HF образованием газообразного SiF_4 :

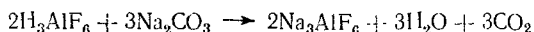


Поэтому наряду с плавиковой кислотой образуется кремнефтористоводородная кислота, для удаления которой в раствор вводят соду. При этом образуется труднорастворимый кремнефторид натрия Na_2SiF_6 , выпадающий в осадок.

В очищенную таким образом плавиковую кислоту вводят гидроокись алюминия в количестве, необходимом для протекания реакции:



Полученную H_3AlF_6 нейтрализуют содой с получением криолита:



Осадок криолита после фильтрации и сушки при температуре около 150° является окончательным продуктом.

Для производства других фтористых солей, необходимых для корректировки электролита, плавиковую кислоту нейтрализуют либо гидроокисью алюминия (для получения AlF_3), либо содой (для получения NaF).

Производство угольных материалов. На электролизерах с непрерывно самообжигающимся анодом в алюминиевый кожух анода загружают сырую анодную массу, которая за счет тепла, выделенного в ванне, спекается в монолитный угольный блок. Анодную массу готовят смешением размолотого нефтяного или пекового кокса с расплавленным пеком при температуре около 100° . Количество пека, играющего роль связующего материала, составляет 28—32% общего веса массы. Хорошо перемешанную массу охлаждают в железных формах и передают в виде брикетов к электролизерам.

Анодная масса должна быть высокой чистоты; в ней может находиться только минимальное количество золы, содержащей окислы железа и кремния. Анодная масса делится на четыре сорта: нулевой сорт с содержанием золы не более 0,45%, первый—до 0,65%, второй—до 0,85% и третий, где золы не более 1,25%. Кроме чистоты, обожженная анодная масса должна быть достаточно механически прочной, малопористой (плотной), обладать высокой электропроводностью и стойкостью против окисления на воздухе.

Существенную роль играет также режим обжига, регулировать который можно главным образом за счет общей высоты анода при данной технологии подготовки брикетов и частоты загрузки их в алюминиевый кожух.

Угольную массу с меньшим содержанием связующего (около 25%) применяют для забивки швов между блоками при монтаже угольной подины ванны. Угольные блоки для пода и боковой футеровки электролизеров изготавливают на специальных электродных заводах. Шихту для блоков готовят из смеси прокаленного и размолотого антрацита с нефтяным коксом и 16—18% от веса массы пека, выполняющего роль связующего материала. Массу тщательно перемешивают на специальных смесительных машинах с подогревом до 100 — 110° и прессуют либо на прошивных прессах, либо в глухую матрицу под давлением до 1000 кг/см^2 .

Полученные блоки высушивают на воздухе и подвергают обжигу в кольцевых камерных печах, обогреваемых генераторным газом. Необходимо при этом строго выдерживать определенный режим обжига, который продолжается 18—20 суток без доступа воздуха при постепенном подъеме температуры до 1300—1400° и медленном понижении ее.

§ 4. Теоретические основы процесса электролиза

Свойства и выбор электролита. В принципе получение алюминия сводится к электролитическому разложению окиси алюминия. Однако Al_2O_3 имеет температуру плавления около 2050°, т. е. близкую к температуре кипения алюминия. Кроме того, окись алюминия не электропроводна. Снижение температуры электролиза до 950° оказалось возможным путем применения криолита, в котором растворяется окись алюминия.

Колебания температуры электролиза в пределах 930—990° существенно влияют на выход по току, как это следует из рис. 117. Решающее значение для успеха электролиза имеет выбор соотношения компонентов электролита и растворенной в нем окиси алюминия.

Кроме температуры плавления, состав электролита должен обеспечить наилучшие для процесса другие физико-химические свойства (плотность, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и т. п.).

Алюминиевая промышленность существует уже свыше 70 лет. Однако до сих пор еще не создана научно обоснованная теория электролиза криолито-глиноземных расплавов вследствие большой сложности как состава электролита, так и протекающих в нем процессов. Крутую роль в разработке теории электролиза криолито-глиноземных расплавов имеют работы советских исследователей.

Диаграмма состояния системы $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ впервые была изучена П. П. Федотьевым и В. П. Ильинским, затем Н. А. Пушиным и А. В. Басковым и впоследствии еще неоднократно проверялась. Из рис. 118 следует, что чистый NaF имеет температуру плавления 990°. При содержании 25 мол. % AlF_3 образуется прочное химическое соединение $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ с температурой плавления 1011°. Эвтектика его с NaF имеет температуру плавления 880° и содержит около 14 мол. % AlF_3 . Увеличение содержания AlF_3 в крио-

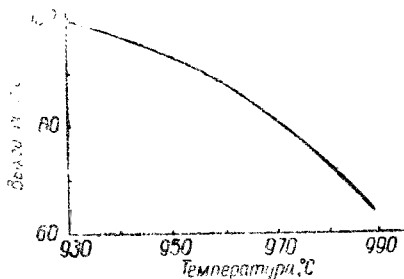


Рис. 117. Зависимость выхода по току от температуры при электролизе криолито-глиноземных расплавов

лите приводит к снижению температуры плавления смеси и указывает на наличие еще одного непрочного химического соединения—хиолита состава $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ и еще одной эвтектики при содержании 47 мол. % AlF_3 .

На практике пользуются составами, близкими к криолиту, с некоторым избытком AlF_3 (около 4—8%), т. е. с криолитовым числом $\approx 2,6$ — $2,8^*$. Большой избыток фторида алюминия может привести к большим потерям его за счет испарения, так как AlF_3 имеет высокое давление паров.

Избыток NaF недопустим в криолите из-за возможности выделения при электролизе металлического натрия.

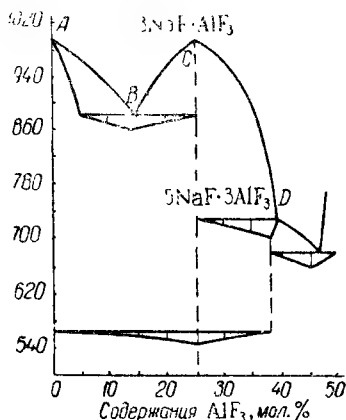


Рис. 118. Диаграмма плавления системы $\text{NaF}-\text{AlF}_3$.

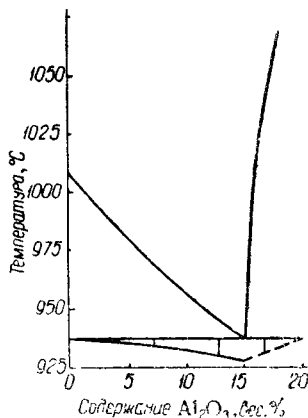


Рис. 119. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_3\text{AlF}_6$.

Растворение в криолите окиси алюминия до 15 вес. % снижает температуру плавления смеси до 938° . Дальнейшее добавление Al_2O_3 приводит к резкому возрастанию температуры плавления (рис. 119). Поэтому работают на смесях криолит—глинозем с содержанием последнего до 8—10 вес. %.

Некоторое снижение температуры электролиза возможно с помощью добавок CaF_2 , MgF_2 или BaCl_2 . Однако эти добавки могут оказывать существенное влияние на плотность, электропроводность, вязкость и другие физико-химические свойства основного электролита—криолито-глиноземного расплава. Так, в присутствии CaF_2 снижаются растворимость глинозема и скорость его растворения. Поэтому выбор добавок и количество их устанавливают экспериментально.

Схематически процесс электролиза сводится к выделению на катоде металлического алюминия и сгоранию угольного анода за

* Криолитовым отношением или числом называется отношение числа молей NaF к 1 молю AlF_3 в системе $\text{NaF}-\text{AlF}_3$.

счет выделения на нем кислорода. Алюминий, будучи тяжелее расплавленного электролита, собирается на дне ванны, откуда периодически извлекается. Поэтому необходимо сохранить наибольшую разность плотностей электролита и металла. Последний при 950° имеет плотность 2,3 г/см³, изменяющуюся с температурой по уравнению:

$$d_t = 2,382 - 0,000273 (t - 659^\circ)$$

Плотность криолита вычисляют по уравнению:

$$d_t = 2,080 - 0,00088 (t - 1000^\circ)$$

Добавки к криолиту NaF, AlF₃ и Al₂O₃ снижают плотность смесей. Для расплава, содержащего 5 вес. % Al₂O₃, при 950° плотность становится равной 2,102 г/см³, а на практике она изменяется от 2,12 до 2,06 г/см³.

Таким образом, всегда сохраняется разность плотностей — плотность металла примерно на 10% превышает плотность электролита. Резкое падение температуры, как и добавки больших количеств CaF₂, может заметно уменьшить эту разницу и увеличить потери металла.

Электропроводность криолито-глиноземных расплавов падает с увеличением концентрации Al₂O₃ и AlF₃, что связано с возрастанием вязкости расплава. При содержании в криолите 4,2 и 8,5% Al₂O₃ при 1000° электропроводность расплава равна соответственно 2,45 и 2,25 ом⁻¹·см⁻¹.

Измерение удельной электропроводности электролита в промышленной ванне дает более низкие значения. Это объясняется тем, что в техническом электролите присутствуют примеси угля, карбидов и другие, которые снижают проводимость расплава. Можно принять удельную электропроводность электролита равной приблизительно 1,81 ом⁻¹·см⁻¹.

Существенное значение имеет величина поверхностного натяжения на границе расплава с твердой поверхностью футеровки ванны и анодов. Оно уменьшается (поверхность лучше смачивается) с возрастанием в расплаве содержания NaF и Al₂O₃. Этим объясняется, что угольные блоки футеровки ванны пропитываются электролитом, содержащим повышенное количество фторида натрия и глинозема. Наличие на подине алюминия способствует пропитыванию угольных блоков. Заполнение пор катодных блоков электролитом сопровождается увеличением объема их, что может вызвать разрушение подины ванны.

Металлический алюминий смачивает твердую угольную поверхность хуже, чем электролит. Поэтому алюминий на дне ванны имеет выпуклый мениск, а электролит на поверхности боковой футеровки проникает под металл.

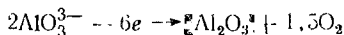
Основные процессы при электролизе. Вопрос о характере электролитических процессов, протекающих при электролизе криолито-

глиноземного расплава, решить затруднительно, так как неизвестны не только потенциалы разряда присутствующих ионов, но даже характер и концентрация этих ионов. Можно полагать, что в результате диссоциации криолита Na_3AlF_6 в расплаве имеются ионы Na^+ , AlF_6^{3-} , F^- и Al^{3+} . В результате частичной диссоциации глинозема Al_2O_3 возможно возникновение ионов Al^{3+} , AlO_3^{3-} , AlO_2^- , а также O^{2-} . Могут быть и катионы низших валентностей, однако в малых концентрациях. Если отбросить последние, то необходимо решить вопрос о разряде на электродах следующих ионов:

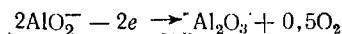
катионы: Na^+ и Al^{3+}

анионы: F^- , AlF_6^{3-} , AlO_3^{3-} , AlO_2^- и O^{2-} .

Потенциалы разряда отдельных ионов, как уже указывалось, неизвестны. Однако определены расчетным путем и экспериментально величины напряжения разложения соединений, составляющие при 1000° для NaF около 4,6—4,9 в, для AlF_3 3,4—3,7 в и для Al_2O_3 2,1—2,25 в. Поэтому можно полагать, что на катоде идет первичный разряд ионов Al^{3+} , а на аноде—ионов, содержащих кислород (AlO_3^{3-} или AlO_2^-):



или

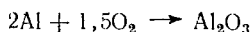


Кислород вступает во взаимодействие с углеродом анода, образуя CO и CO_2 .

Прямые измерения обратной э. д. с. на работающих ваннах, как и лабораторные исследования, дают для нее значение 1,6—1,7 в. Это может соответствовать только напряжению разложения глинозема в расплаве с учетом деполяризации при сгорании угольного анода в CO и CO_2 , с одной стороны, и реальных плотностей тока на электродах, с другой. Практика электролиза также подтверждает подобное представление.

Приведем пример расчета величины напряжения разложения Al_2O_3 без учета деполяризации за счет сгорания угольного анода.

Из термодинамики известно, что для реакции



при обратимом процессе электрическая работа (EzF) связана с изменением изобарного потенциала (ΔZ°) соотношением:

$$\Delta Z^\circ = -EzF$$

Отсюда

$$E = - \frac{\Delta Z^\circ}{zF}$$

где E —электродвижущая сила соответствующего гальванического элемента, численно равная напряжению разложения, v ;
 z —валентность (для Al_2O_3 равная 3·2);

F —постоянная Фарадея, равная 96 500 кулонам =
= 23 066 кал/г-эв.

Изменение изобарного потенциала ΔZ° в свою очередь определяется из уравнения Гиббса—Гельмгольца

$$\Delta Z^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔH —тепловой эффект реакции при постоянном давлении,
кал/г-мол;

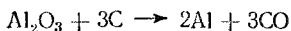
T —абсолютная температура, °К;

ΔS —алгебраическая сумма энтропий участников реакции,
кал/г-мол.

При температуре 950° для рассматриваемой реакции величина ΔH --- 392 640 кал/г-мол, а $T\Delta S$ --- 104 324 кал/г-мол. Отсюда ΔZ° --- 288 216 кал/г-мол, а напряжение разложения Al_2O_3
 $E = \frac{288\,216}{6 \cdot 23\,066} = 2,08$ в.

Расчет величины деполяризации за счет окисления углерода до CO и CO_2 дает значение около 1,0—1,1 в.

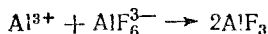
Таким образом, при равновесных условиях при электролизе криолито-глиноземных расплавов с угольным анодом для реакции



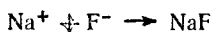
согласно экспериментальным и расчетным данным напряжение разложения равно около 1,1 в (1,115 в по В. П. Машовцу).

Однако при промышленных плотностях тока на угольном аноде при разряде на нем ионов, содержащих кислород, возникает перенапряжение около 0,5—0,6 в. Причиной перенапряжения считают замедленность процесса образования молекул CO и CO_2 на анодной поверхности, складывающегося из стадии адсорбции кислорода, возникновения промежуточных кислородно-углеродных комплексов типа C_xO и преобразования последних в молекулы CO и CO_2 .

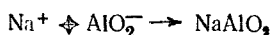
Перенос тока при электролизе осуществляется главным образом катионами натрия и анионами, содержащими фтор, концентрация которых в криолито-глиноземном расплаве наибольшая. Вследствие преимущественного переноса одних ионов и разряда на электродах других изменяется состав электролита. Анолит обогащается фторидом алюминия



и обедняется глиноземом. Катодит же обогащается фторидом натрия и алюминатом натрия



и



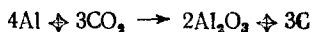
При перемешивании электролита, а оно всегда наблюдается в расплаве, фторид алюминия взаимодействует с алюминатом натрия и вновь дает криолит и глинозем:



Эта теория, впервые разработанная в 30-х годах П. П. Федотьевым и уточненная впоследствии В. П. Машовцом, представляется наиболее вероятной, хорошо объясняя наблюдения за процессом электролиза. Однако в работах В. П. Машовца, Ю. В. Баймакова, Г. А. Абрамова и других экспериментально и термодинамическими расчетами была показана невозможность образования алюмината натрия в криолите. И только при избытке в последнем NaF вероятность образования алюмината натрия возрастает. А избыток NaF в прикатодном слое, как указано выше, должен быть.

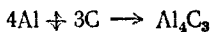
Побочные процессы при электролизе. Выход по току при техническом электролизе криолито-глиноземных расплавов в лучших условиях составляет лишь 88—90%. Это связано с наличием многочисленных побочных процессов как на электродах, так и в электролите. Основной причиной, снижающей выход по току, является растворение алюминия в электролите с образованием одновалентных его соединений и взаимодействие их с кислородом воздуха и анодными газами.

Растворимость алюминия повышается с температурой, а энергичная циркуляция электролита в промышленных ваннах обеспечивает быструю доставку растворенного металла к аноду и на поверхность электролита, где он и потребляется. Кроме того, взаимодействие алюминия с анодными газами



приводит к загрязнению электролита мелкодисперсным углеродом.

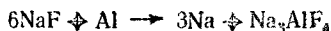
При соприкосновении алюминия с углеродом в расплаве и с футеровкой ванны возможно также образование карбида алюминия.



Образование карбида алюминия ведет не только к потерям алюминия, но и вызывает появление на поверхности подины тонкого карбидного слоя с большим сопротивлением току, что связано с дополнительным падением напряжения. Присутствие Al_4C_3

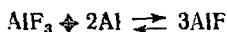
на поверхности угля улучшает также смачиваемость последнего расплавленным алюминием, чем способствует проникновению металла в поры и трещины катодных блоков, разрушая их.

Вредным побочным процессом является выделение металлического натрия как электрохимическое, так и при взаимодействии растворенного алюминия с NaF :



Процессы эти возможны при повышенной концентрации NaF в электролите и, в особенности, в порах футеровки и подины ванны, где, как уже указывалось, содержание фторида натрия значительно выше, чем в расплаве, благодаря избирательной способности угля впитывать преимущественно NaF . Кроме потребления тока и алюминия, процесс выделения натрия усиливает разрушение углеродистых материалов вследствие химического взаимодействия натрия с углеродом.

За последнее время в работах В. П. Машовца, А. И. Беляева и других обращено внимание на возможность образования в криолитовом расплаве при контакте его с металлическим алюминием соединений одновалентного алюминия (ионов Al^+) по реакции



или



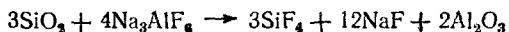
Исследования показывают, что многие процессы при электролитическом получении алюминия, в частности описанные выше его потери при электролизе, протекают с участием одновалентного алюминия.

Электролиз криолито-глиноземных расплавов обычно сопровождается периодическим возникновением анодных эффектов. Так как они сопровождаются ростом напряжения на ванне в 6—8 раз, то последствием их является повышение расхода электроэнергии и повышение температуры расплава, что в свою очередь приводит к увеличению испарения электролита и росту скорости всех вредных побочных реакций. Основной причиной, вызывающей анодный эффект, как уже указывалось ранее, служит ухудшение смачиваемости поверхности анодов расплавом. Для криолито-глиноземных расплавов это наступает при снижении концентрации Al_2O_3 в электролите до 1—2%. Добавлением глинозема в ванну и перемешиванием расплава удастся быстро ликвидировать анодный эффект. Частоту появления его можно регулировать режимом загрузки в ванну глинозема, а сам анодный эффект служит сигналом о недостатке в электролите окиси алюминия.

Поведение примесей. Вместе с необходимыми материалами—глиноземом, фтористыми солями и золой анодов—в электролит попадают различные примеси: влага, железо, кремнезем, двуокись

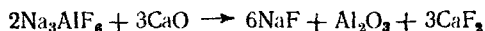
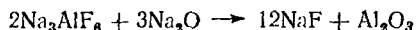
титана, сульфаты, окислы натрия и кальция и др. Железо целиком переходит в катодный алюминий. Кремнезем частично восстанавливается алюминием, и кремний также переходит в алюминий. Примеси железа и кремния снижают сортность получаемого металла.

Некоторая часть кремнезема идет на образование карбида кремния SiC, оседающего на подине и повышающего ее сопротивление. Наконец, часть кремнезема взаимодействует с криолитом:



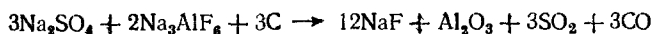
С летучим четырехфтористым кремнием теряется фтор, а получающийся NaF изменяет состав расплава в неблагоприятную сторону. При большом количестве SiO₂ возможно образование алюмосиликата натрия, увеличивающего вязкость электролита, вызывая расстройство работы ванн. Сходно с кремнеземом ведет себя двуокись титана, частично тоже восстанавливаясь до титана и частично образуя карбид и фторид, также летучий.

Окислы натрия и кальция попадают в электролит с глиноземом и, взаимодействуя с криолитом, образуют фториды натрия и кальция:

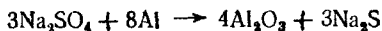


Расход криолита увеличивается, а концентрация NaF в нем возрастает. Фторид кальция при содержании примерно до 10% даже улучшает свойства электролита.

Примеси сульфатов в расплаве также являются вредными, так как они частично реагируют с криолитом и углем с выделением сернистого газа и образованием NaF

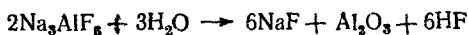


а частично могут восстанавливаться алюминием с образованием сульфида натрия:



Последний имеет невысокое значение напряжения разложения и может разлагаться электролитически. Таким образом, присутствие в электролите сульфатов приводит к потере алюминия, к накоплению в электролите фторида натрия и к появлению в анодных продуктах сернистого газа, что ухудшает условия труда.

Наиболее вредная примесь—влага. Она попадает в электролит с загружаемыми продуктами. Глинозем и фтористые соли перед погружением в электролит засыпаются на его корку, где они подсушиваются и подогреваются. Однако таким путем полностью удалить влагу не удается. В электролите она взаимодействует с криолитом:



В результате электролит обогащается фторидом натрия и обедняется фторидом алюминия, а выделяющийся фтористый водород отравляет атмосферу цеха и вызывает потери фтора. Влага может попадать в расплав и из воздуха, а также с плохо высушенных рабочих инструментов.

§ 5. Конструкции электролизеров

Развитие алюминиевых электролизеров исторически шло главным образом в направлении увеличения их амперной нагрузки.

Если в первых ваннах 90-х годов XIX в. сила тока на одну ванну составляла 4000—5000 *а*, то в современных электролизерах она достигает 80 000—150 000 *а* и выше. Одновременно с возрастанием силы тока на единичный аппарат снижается удельный расход энергии на 1 кг алюминия.

В первых аппаратах он достигал 42 *квт-ч* и теперь дошел до 16 *квт-ч* на 1 кг алюминия. Снижение удельного расхода энергии достигнуто в основном за счет уменьшения напряжения при снижении анодной плотности тока с 6,5 до 1,0—0,7 *а/см²*.

С повышением амперной нагрузки увеличились размеры электролизера и совершенствовались его конструктивные элементы. Первые в СССР электролизные серии Волховского и Днепровского алюминиевых заводов были оборудованы электролизерами всего на силу тока 23 000 *а*. Анодная система их состояла из 14—16 обожженных электродов, подвешенных к токоподводящей шине (рис. 120). Регулировку междуполусного расстояния производили отдельно по анодам, а по мере сгорания сработанные аноды заменяли новыми. Электролизеры не имели никакого укрытия, и все вредные газы, пары и пыль из ванны поступали прямо в атмосферу цеха, отравляя ее. При дальнейшей интенсификации ванны сила тока была доведена до 30 000—35 000 *а*, при усовершенствовании устройства подины и других конструктивных узлов. При выходе по току 85% и напряжении на ванне 4,5—5,0 *в* расход энергии составлял 18—20 *квт-ч* на 1 кг алюминия. Все расходные коэффициенты были существенно выше, чем в современных одноанодных электролизерах.

Наиболее распространенным в настоящее время является электролизер для получения алюминия, изображенный на рис. 121. Стальной прямоугольный кожух ванны установлен и закреплен на фундаменте анкерными болтами. На несколько рядов шамотного кирпича 1 и подушку из углеродистой массы в кожухе уложена подина из угольных блоков 2, связанных набойкой из угольной массы. В подовые блоки введены стальные стержни 3, залитые чугуном 4 и служащие для отвода тока. Боковая футеровка электролизера выложена из угольных плит 5, изолированных от кожуха. Вместе с подиной она образует ванну (шахту) глубиной 400—500 *мм*, в которой находится расплавленный электролит и

алюминий. Собственно катодом и является поверхность жидкого алюминия.

Температуру электролита поддерживают 940—960°. В этих условиях поверхность электролита всегда покрывается коркой. Подобный же слой из застывшего электролита образует гарниссаж и на боковой поверхности футеровки рабочего пространства ванны.

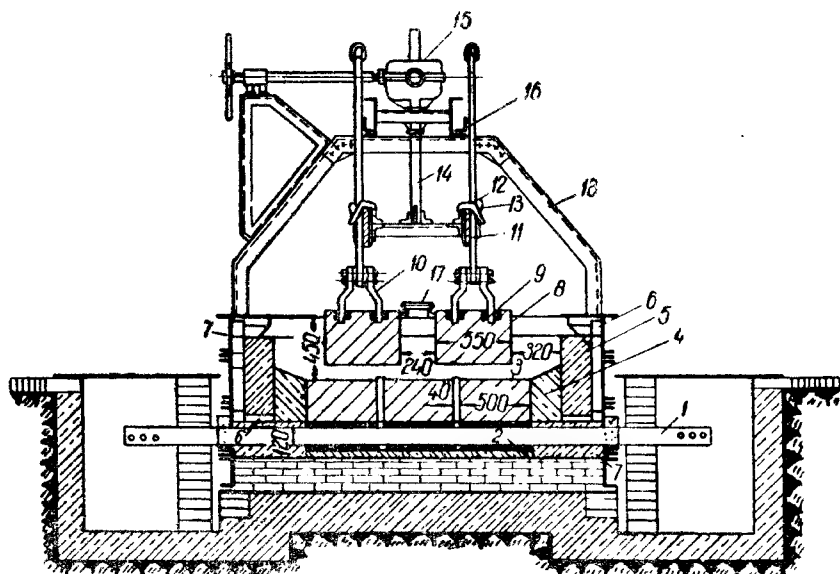


Рис. 120. Конструкция ванны с обожженными анодами:

1—катодный стержень; 2—заливка чугуном; 3—подовый блок; 4—угольная масса; 5—угольная боковая футеровка; 6—огнеупорный кирпич; 7—кожух электролизера; 8—аноды; 9—чугунная заливка ниппеля; 10—стальные полосы; 11—анодная шина; 12—стальной хомут; 13—клин; 14—подъемный винт; 15—редуктор; 16—анододержатель; 17—ролик, облегчающий работу кочергой; 18—рама.

Такой гарниссаж предохраняет футеровочные материалы от разрушающего действия расплавленных фтористых солей, утепляет ванну и предупреждает утечку тока через угольную футеровку. На бортах ванны расположены стойки 10, соединенные стальной рамой. К ней подвешен анод 11 с оцинковкой и на ней же смонтированы подъемный механизм анода, вентиляционное укрытие ванны и бункер для питания глиноземом. Таким путем отсасываются и улавливаются все вредные выделения из ванны, а процесс питания ванны глиноземом механизирован.

Собственно анод представляет собой прямоугольный алюминиевый каркас, состоящий из отдельных царг около 1 м высотой каждая и служащий кожухом самообжигающегося анода. Внутри каркаса загружают анодную угольную массу обычно в виде брикетов.

В верхних частях анода масса находится в размягченном состоянии. По мере сгорания анода в ванне при электролизе и опускания его для поддержания необходимого межполюсного расстояния, угольная масса перемещается в более горячие зоны, где происходит удаление летучих и коксование. В нижней части анода углеродистая масса полностью спекается за счет тепла, выделяемого из ванны.

Каркас выполняется из алюминиевых листов толщиной 0,8—1,2 мм для жесткости укреплен рамой 6 и ребрами жесткости 7

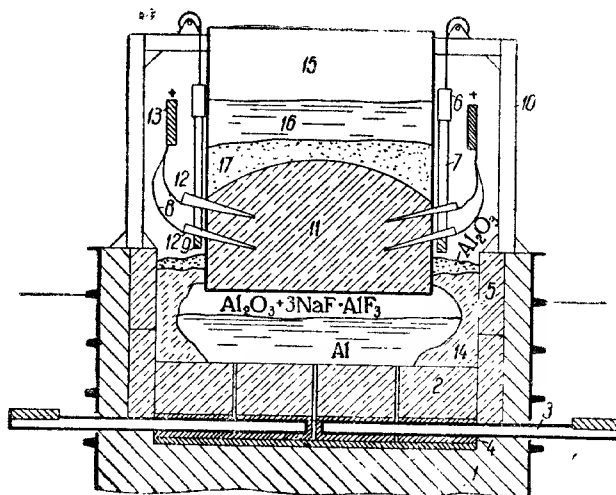


Рис. 121. Схематический разрез ванны с самообжигающимся анодом:

1—шамотный кирпич; 2—угольные блоки; 3—стержень; 4—чугунная заливка; 5—угольная плита; 6—рама анода; 7—ребра жесткости; 8—гибкие шины; 9—серьга; 10—стойка для анода; 11—анод; 12—штырь; 13—медная шина; 14—гарнисаж; 15—обечайка; 16—жидкая масса; 17—тестообразная масса.

В анод забивают до 80—130 шт. стальных штырей 12 для подвода тока и подвески анода к анодной раме. Штыри гибкими шинами 8 соединены с основными анодными шинами 13. Анодный каркас по мере сгорания анода наращивается новыми алюминиевыми царгами.

Наибольшее упрощение обслуживания произошло за счет ликвидации операции отдельного регулирования и смены 14—16 шт. анодов. Это же привело и к существенной экономии угольных материалов. На ряде ныне действующих серий сила тока выросла до 80 000—150 000 а, выход по току до 88—90%, а выход по энергии до 60—62 г/квт·ч.

Предпринимается создание конструкций электролизеров на 250 000—300 000 а с новой системой подвода тока к аноду с

помощью штырей, вводимых в аноде сверху вертикально, как это показано на схеме рис. 122. Новая система верхнего токопровода упрощает обслуживание анодного хозяйства. Операция по перестановке штырей механизмуется с помощью специальных машин—гидравлического выдергивателя, установленного на мостовом кране. Газосборник размещается непосредственно над электролитной коркой, а объем газоотсоса резко уменьшается. Так как при этом концентрация соединений фтора в газах, удаленных

из ванны, резко увеличивается, то регенерирование солей становится реальным. Стало возможным применение машины для обработки корки электролита при подаче глинозема, что раньше производилось ломом вручную.

Усовершенствование конструкции пода ванны идет за счет применения прошивных угольных блоков больших размеров (550×400 и 800×400 мм), монтажа подины без швов путем плотной подгонки блоков и перехода к заделке токоподводящих катодных стальных стержней в угольные блоки не заливкой чугуном, а утрамбовкой специальной угольной массой.

На современных алюминиевых заводах устанавливаются в серии 144—164 ванны. Серия обычно строится в составе двух корпусов, расположенных параллельно друг другу, с разрывом между ними 35—40 м и соединенных транспортным коридором. В стенах здания имеются окна с открывающимися фрамугами. По краям здания и посередине сделаны ворота, через которые в корпус завозят автомашинами сырье и материалы, а из корпусов вывозят демонтажный мусор. Вверху здания устроен фонарь, снабженный фрамугами. Фонарь и окна в стенах здания служат для освещения и вентиляции помещения. В каждом корпусе располагается 72—82 ванны в два или в четыре ряда длинной осью вдоль корпуса. Кроме естественной вентиляции через окна и фонарь (рис. 123), устанавливается также искусственная вытяжная и приточная вентиляция обычно через каналы в полу цеха. Вдоль каждого ряда ванны с обеих сторон проложены каналы для сборки шин питающей

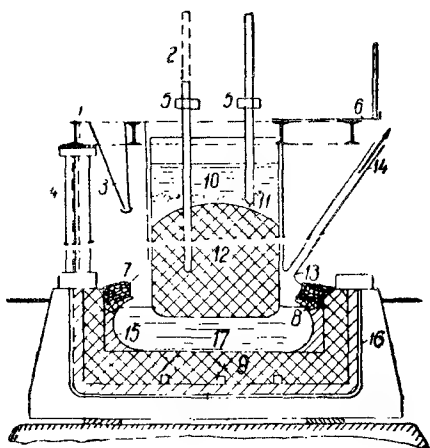


Рис. 122. Схема ванны с верхним подводом тока к аноду:

1—опорные балки; 2—штырь в крайнем положении; 3—бункер для глинозема; 4—опорные колонны; 5—токоподводящие и поддерживающие штыри устройства; 6—обслуживающая площадка; 7—корка электролита с глиноземом; 8—электролит; 9—угольная футеровка; 10—жидкая анодная масса; 12—скоксованная анодная масса; 13, 14—выпуск газов; 15—гарнисаж; 16—кожух ванны; 17—алюминий.

ют в серии 144—164 ванны. Серия обычно строится в составе двух корпусов, расположенных параллельно друг другу, с разрывом между ними 35—40 м и соединенных транспортным коридором. В стенах здания имеются окна с открывающимися фрамугами. По краям здания и посередине сделаны ворота, через которые в корпус завозят автомашинами сырье и материалы, а из корпусов вывозят демонтажный мусор. Вверху здания устроен фонарь, снабженный фрамугами. Фонарь и окна в стенах здания служат для освещения и вентиляции помещения. В каждом корпусе располагается 72—82 ванны в два или в четыре ряда длинной осью вдоль корпуса. Кроме естественной вентиляции через окна и фонарь (рис. 123), устанавливается также искусственная вытяжная и приточная вентиляция обычно через каналы в полу цеха. Вдоль каждого ряда ванны с обеих сторон проложены каналы для сборки шин питающей

электролинии. Два ряда ванн обслуживаются мощным мостовым краном. Кроме того, ванны должны быть обслужены централизованной подачей сжатого воздуха и вакуума.

Кроме серий с большим количеством электролизеров, имеются отделения для подготовки угольной массы, для разливки и рафинировки алюминия, для переработки угольной пены, механические и литейные мастерские, преобразовательная подстанция и все необходимые контрольные пункты (лаборатории, приборные мастерские и т. п.).

§ 6. Технология электролиза

Пуск новой серии одноанодных электролизеров является одной из ответственных и сложных операций, осуществляется специальными пусковыми бригадами по детально разработанным инструкциям и здесь не описывается.

Продолжительность работы ванн между сроками капитального ремонта достигает 3—4 лет. Обслуживание ванны в период нормальной ее работы состоит из следующих операций:

- 1) питание глиноземом;
- 2) очистка электролита от угольной пены;
- 3) наблюдение за уровнем электролита;
- 4) обслуживание анода;
- 5) извлечение алюминия из ванны;
- 6) корректирование состава электролита.

Нормальная работа одноанодного электролизера характеризуется следующими показателями. Оптимальная температура электролиза 940—960°. Так как основным источником для поддержания этой температуры является тепло, выделяемое электрическим током, то необходимо регулировать его межполюсным расстоянием, которое поддерживается в пределах 4—5 см в зависимости от плотности тока, состава электролита и тепловой изоляции ванны. Регулируют межполюсное расстояние подниманием и опусканием анода, а о величине его судят по рабочему напряжению на ванне. Последнее на нормально работающей ванне составляет обычно 4,2—4,5 в и зависит от режима работы.

Состояние технологического процесса существенно зависит

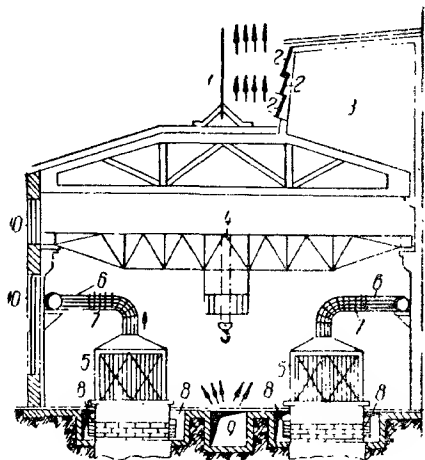


Рис. 123. Схема поперечного разреза одного пролета корпуса:

1—ветробойный щит; 2—фрамуги; 3—фонарь; 4—мостовой кран; 5—электролизер; 6—газотсос; 7—изоляционный разрыв; 8—шинный канал; 9—канал приточной вентиляции; 10—окна.

ст количеств жидкого электролита и металла в ванне, которые оценивают уровнем, т. е. высотой их слоев в ванне. Уровень электролита поддерживают в пределах 15—20 см, а уровень металла 10—20 см на второй день после выливки. Контролируют уровень погружением в расплав слегка подогретого железного ломика, замеряя образовавшуюся на нем корку.

Состав электролита нужно поддерживать таким, чтобы криолитовое отношение было 2,6—2,8, т. е. несколько обогащенным фторидом алюминия против криолита. Если в электролит даются добавки CaF_2 или MgF_2 , то криолитовое отношение поддерживает несколько выше.

Весьма важным для хорошей и экономичной работы ванн является регулирование характера и частоты анодных эффектов (вспышек). Анодный эффект появляется при недостатке глинозема в электролите (около 1—2% Al_2O_3). Хорошо работающая ванна отличается мгновенно возникающей вспышкой, обнаруживаемой по яркому накалу установленной параллельно вольтметру низковольтной лампочки, так как напряжение с 4,2—4,5 в резко повышается до 30—50 в. Частота вспышек зависит от количества глинозема, одновременно загружаемого в электролит, а также от частоты «предупреждения» их. Последнее заключается в загрузке глинозема в ванну еще до возникновения в ней очередного анодного эффекта. Анодный эффект позволяет контролировать работу ванны, а также является одним из регуляторов теплового режима ее. Но, учитывая отрицательную роль анодных эффектов (повышенный расход электроэнергии, перегрев электролита), обычно на ванне допускают не более 0,5 вспышек в сутки.

Питание ванны глиноземом осуществляют по мере его расходования. Глинозем из бункера насыпают на корку электролита, где он подсушивается и нагревается. При возникновении анодного эффекта или при приближении его, корку вблизи анода пробируют пневматическим отбойным молотком или другим механизмом и погружают глинозем вместе с коркой в расплав. Для ускорения растворения глинозема и равномерного распределения его в электролите расплав перемешивают. Вместе с глиноземом загружаются и фтористые соли, когда нарушается криолитовое число.

Затем с поверхности электролита снимают угольную пену, состоящую из запутавшихся частиц углерода от разрушения анода и боковой футеровки. В то время, когда в ванну вводится глинозем и перемешивается электролит, частицы угля всплывают на поверхность расплава, откуда во время обработки ванны их удаляют дырчатыми ложками. При накоплении в ванне большого количества углерода возрастает электрическое сопротивление электролита, что может привести к его перегреву.

Обслуживание анодов, помимо их перемещения по мере сгорания и для поддержания нужного межполюсного расстояния после удаления металла из ванны, заключается в своевременном

наращивании кожуха, загрузке анодной массы, забивке штырей в анод, зачистке контактов, выдергивании штырей и перетяжке анодной рамы.

В нижней спекшейся части анод представляет собой монолитный углеродный блок. Эта часть ограничена сверху областью температур выше 400° ; далее в пределах температур $360-400^{\circ}$ находится зона коксования. Над ней в области температур $360-140^{\circ}$ находится зона выделения летучих, а далее следует область размягчения массы. Общая высота анода около 1,0—1,1 м. По мере его сгорания к верхней части кожуха прикрепывают примерно раз в месяц очередную партию и постепенно заполняют ее анодной массой через каждые 7—10 дней. Подводящие ток штыри, как указывалось, служат одновременно и для подвески анодов. По мере опускания анода нижний ряд штырей приближается к поверхности электролита. Когда это расстояние сократится до 10 см, гибкие токопроводы с нижнего ряда штырей переключают на следующий и временно подвешивают анод за второй ряд штырей. При этом первый ряд освобождается от нагрузки, и штыри специальным механизмом выдергиваются из анода.

Постепенно накапливающийся на подине алюминий удаляют раз в 3—4 суток сифоном или вакуум-ковшом. Сифон представляет собой чугунный фасонный тройник, боковой отвод которого погружается в расплавленный металл, а нижний—в ковш, как это показано на рис. 124. Верхний патрубок подсоединяется к насосу для создания разрежения. Недостатком этого способа слива алюминия является необходимость устройства в полу цеха прямков.

Применение вакуум-ковшей не требует таких устройств, но нуждается в более глубоком вакууме и в более сложной и дорогой аппаратуре. Алюминий из ванны извлекается не полностью—на ее подине всегда остается слой жидкого металла толщиной 10—15 см.

Образующиеся при электролизе анодные газы содержат окислы углерода, фтористый водород, а также смолистые вещества и пыль, состоящую в основном из глинозема и криолита. Все эти выделе-

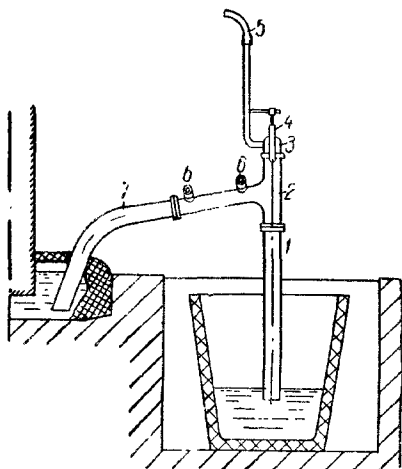


Рис. 124. Сифон для извлечения алюминия из ванны:

1—труба; 2—тройник; 3—колпак; 4—скоба;
5—шланг; 6—кольцо для подвески; 7—ковш.

ния отравляют атмосферу цеха. Поэтому они требуют очистки, например промывки слабыми растворами соды в скруббере. Извлекаемые при этом фтористые соли, а также и продукты переработки угольной пены возвращаются в производство. Пена содержит до 75% электролита, который регенерируется просеиванием застывшей и измельченной массы, а также флотацией, при которой уголь переходит в пенный продукт и направляется в отвал.

Процесс электролиза ведут при напряжении 4,2—4,5 в с выходом по току 88—90%. На 1 т алюминия расходуют: 1,92—1,94 т глинозема, 30—70 кг криолита, 40—50 кг AlF_3 , 40—50 кг флотационного криолита, 0,52—0,60 т анодной массы, расход электроэнергии составляет 16 100—16 200 квт·ч. Основными составляющими в калькуляции себестоимости 1 т первичного алюминия являются затраты на глинозем 31,5% и на анодную массу 13,2%, около 6% на фтористые соли. Таким образом, общие затраты на сырье составляют около 50% и на электроэнергию 30%, т. е. 80% всех затрат на 1 т алюминия.

§ 7. Переплавка и рафинирование алюминия

Извлекаемый из электролизеров алюминий-сырец содержит различные примеси. Последние ухудшают коррозионную стойкость и пластические свойства алюминия, а также уменьшают его электропроводность. Все примеси в алюминии-сырце можно разделить на три группы: 1) металлические, 2) неметаллические и 3) газовые.

Из металлических примесей основную часть, в отдельных ваннах до 1,8%, составляют железо и кремний и много других металлов с общим количеством 0,01—0,05%.

К неметаллическим примесям относятся глинозем, фтористые соли, углерод, карбид и нитрид алюминия. Основной газовой примесью является водород, который растворяется в расплавленном алюминии в количестве от 0,05—до 0,25 см³ на 100 г алюминия.

Для очистки алюминия от неметаллических примесей и газовых включений через расплавленный алюминий в ковше пропускают в течение 10—15 мин. газообразный хлор из баллонов в специальной хлорной камере. Хлор взаимодействует с частью алюминия, образуя AlCl_3 , который выделяется из металла в виде паров. Пары AlCl_3 адсорбируются взвешенными в металле частицами глинозема, фтористых солей и угля. Эти частицы всплывают вместе с AlCl_3 на поверхность расплавленного металла в виде серого порошка и удаляются дырчатыми ложками. Водород удаляется из алюминия при этом с отходящими газами.

Очистить алюминий можно и при переплавке металла, которую производят в отражательных электрических печах сопротивления. Цель такой переплавки, кроме очистки от неметаллических примесей и газовых включений, получить путем смешения различных

по качеству партий алюминия металл нужной марки и отлить в слитки нужной формы и размеров.

Нередко после хлорирования металлу дают отстояться и в жидком виде направляют для смешения и некоторой дополнительной рафинировки в отражательную печь сопротивления. Алюминий получается с содержанием его 99,5—99,7%. Для получения алюминия высокой чистоты (99,99% Al) металл подвергается дополнительному электролитическому рафинированию (рис. 125).

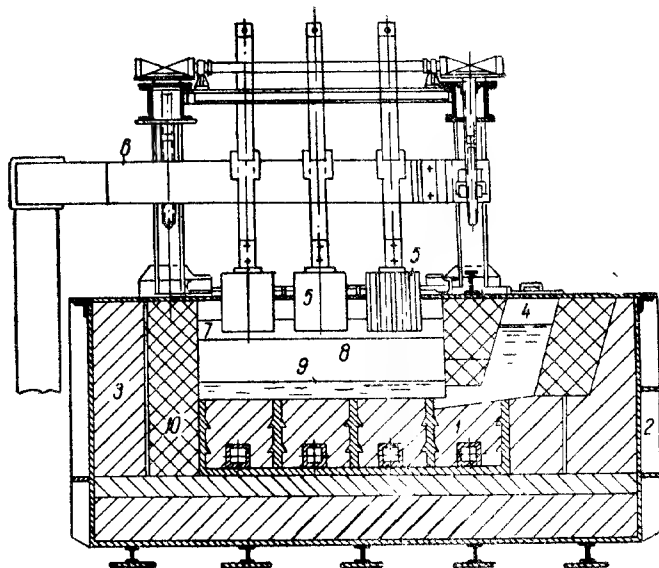


Рис. 125. Ванна для электролитического рафинирования алюминия:

1—подина ванны; 2—кожух; 3—футеровка; 4—загрузочный карман; 5—катод; 6—катодная шина; 7—рафинированный алюминий; 8—электролит; 9—анодный сплав; 10—магнезитовая футеровка.

Промышленное применение получил трехслойный метод, в котором анодом служит загрязненный сплав, катодом—чистый рафинированный алюминий, а электролит, состоящий из расплавленной смеси 60% BaCl_2 , 23% AlF_3 и 17% NaF , расположен между ними. Для утяжеления анодного сплава к нему добавляют до 30% меди. При температуре электролиза, равной около $740\text{—}760^\circ$, соотношение плотностей таково (в г/см^3): анодный сплав около 3,5, электролит 2,7, а катодный алюминий 2,3.

Конструкция электролизера напоминает обычную многоанодную ванну для получения алюминия. Устройство подины аналогично устройству ее в алюминиевых ваннах с той разницей, что внутренняя боковая футеровка составлена не из угольных плит,

а из магнезитового кирпича, что позволяет устранить утечку тока через футеровку. Для отвода тока от слоя рафинированного алюминия в него на 5—6 см погружены графитированные электроды, защищенные от окисления алюминиевыми кожухами.

Для загрузки алюминия, подлежащего рафинированию, в боковой футеровке сделан карман, футерованный магнезитовым кирпичом и сообщающийся с рабочим пространством ванны на уровне анодного сплава. Процесс рафинирования сводится к растворению из анодного сплава алюминия и более электроотрицательных примесей—натрия, кальция, магния и др. Более электроположительные примеси—кремний, медь, железо и другие—не растворяются и накапливаются до некоторой концентрации в анодном сплаве.

На катоде идет разряд практически только ионов алюминия. Другие электроотрицательные примеси накапливаются в электролите. Анодный сплав и электролит периодически заменяют новыми.

Выход по току достигает до 98%, а напряжение на ванне 6—7 в при электродной плотности тока около $0,5 \text{ а/см}^2$.

Одним из возможных способов получения алюминия весьма высокой чистоты может быть дистилляция технического алюминия через его субсоединения (одновалентный алюминий).

Глава XXX

МАГНИЙ

§ 1. Общие сведения

Магний относится к числу элементов, весьма распространенных в земной коре, составляя около 2,35% ее веса. Однако полученный впервые в 1830 г. магний долгое время не имел промышленного значения вследствие больших трудностей при его производстве и из-за недостаточной изученности его свойств. Мировое производство магния в 1915 г. составляло всего несколько сотен тонн в год. Промышленное производство магния в значительных размерах было организовано в годы первой мировой войны. После окончания войны выпуск магния сильно сократился и лишь в 30-х годах начался новый рост производства магния, достигший в 1938 г. (без СССР) 23,8 тыс. *т*, а в 1943 г.—240 тыс. *т*. В последующие годы выпуск магния заметно сократился и в 1952 г. не превышал 120 тыс. *т*.

Рост производства металлического магния сопровождался значительным усовершенствованием электролитического способа его получения из хлоридов, а также промышленной разработкой и применением термических способов с использованием в качестве сырья магнезита и доломита.

Подробное исследование электролиза расплавленного карналлита было выполнено П. П. Федотьевым и Н. Н. Ворониным в Петербургском политехническом институте в 1914—1916 гг. Оно послужило основой для организации производства магния в мастерских военно-химического комитета в 1916—1917 гг. В 1915 г. металлический магний в количестве нескольких сот грамм впервые был получен из русского сырья (хлористый магний из саткинского магнезита) в Петербургском электротехническом институте Н. А. Пушиным и П. Ф. Антипиным. В 1929 г. в Ленинградском электротехническом институте А. А. Рудницким и А. Ф. Алабышевым под руководством П. Ф. Антипина были проведены систематические опыты по получению магния электролизом карналлита.

В более крупном масштабе электролитический метод получения магния из хлорида магния был разработан в 30-х годах в исследованиях ГИПХ, УНИХИМ и ВАМИ. В 1935—1936 гг. были пущены первые заводы металлического магния в СССР (на Урале). Работами сотрудников ВАМИ и Гипроалюминия в содружестве с работниками заводов были достигнуты крупные успехи в усовершенствовании и интенсификации электролиза магния из хлоридов и в разработке прямого метода восстановления магния из MgO карбо- и силикотермическими методами.

§ 2. Свойства и применение магния

Магний—серебристо-белый легкий металл с плотностью при 20° 1,738 г/см³, с температурой плавления 651° и температурой кипения 1107°. В атмосферных условиях магний при обычной температуре мало изменяется, обнаруживает значительную химическую стойкость, превышающую стойкость железа. Это происходит вследствие образования на поверхности металла на воздухе тонкого слоя окиси магния. Обладая высоким электроотрицательным стандартным электродным потенциалом, равным 1,8 в, магний очень слабо взаимодействует с водой вследствие образования труднорастворимой гидроокиси магния. Кипящая вода разлагается магнием с выделением водорода.

В минеральных и органических кислотах магний растворяется. Но во фтористоводородной и хромовой кислотах устойчив. Щелочи на магний не действуют. В водных растворах солей (кроме фтористых) магний не стоек.

При нагревании в кислороде или в смеси с сильными окислителями магний горит ярким белым светом, что используется в пиротехнике и фотографии. Обладая большим химическим сродством к кислороду магний может восстанавливать окислы многих металлов (кремния, бора, алюминия, титана, редких металлов и пр.). При высокой температуре магний реагирует с азотом, углекислым и сернистым газами.

Из-за высокой реакционной способности чистый магний находит применение в раскислении и модификации специальных сталей и сплавов цветных металлов, пиротехнике, магнииорганическом синтезе, дегидратации веществ и в получении тугоплавких металлов, в частности титана. При сгорании магния развивается высокая температура, что было широко использовано во время второй мировой войны в производстве боеприпасов.

Основная область применения металлического магния—это производство на его основе различных легких сплавов. Прибавка к магнию небольших количеств специально подобранных других металлов резко изменяет его свойства, сообщая сплаву значительную твердость, прочность и сопротивляемость к коррозии.

Газонепроницаемость сплавов магния и возможность производства разнообразных изделий с помощью всех практикуемых в отношении других металлов технологических методов (отливка, прокатка, прессовка, ковка, резание, штамповка) способствуют применению их в самолетостроении, транспортном машиностроении, станкостроении, приборостроении и т. п.

§ 3. Получение магния электролизом хлоридов

Магний в промышленных условиях был получен впервые электролизом расплавленного хлорида магния, к которому для снижения температуры плавления электролита и улучшения его физико-химических свойств добавлялись хлориды калия и натрия. Этот способ до настоящего времени сохранил свое значение в производстве магния.

Процесс оказался весьма сложным как в части электролиза, так и в особенности в части подготовки электролита. Потребовались многочисленные длительные исследования в различных странах мира, в том числе и в СССР, чтобы сделать этот процесс достаточно рентабельным.

Процесс получения магния из хлоридов состоит из двух циклов: подготовки электролита и собственно электролиза. Кроме того, полученный металл требует переплавки и рафинировки.

Основная трудность в производстве магния из хлористых солей заключается в приготовлении электролита, состоящего из безводных карналлита или хлорида магния.

Поэтому в зависимости от исходного сырья разработаны различные технологические схемы приготовления электролита. Исходным же сырьем могут быть различные минеральные соли магния, достаточно широко распространенные в природе: карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, магнезит $MgCO_3$, доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ и т. п.

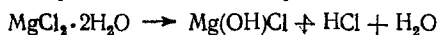
Одним из источников магниевого сырья является морская вода, содержащая наряду с другими солями около 3,0% $MgCl_2$. Еще больше содержится $MgCl_2$ в воде некоторых соляных озер

(до 8—15%). Морская или озерная вода подвергается выпарке, часто за счет тепла солнечной энергии и концентрированные растворы солей—рапа—проходят различные стадии переработки для извлечения из нее ценных составляющих (бромистых и некоторых других солей) и освобождения хлорида магния. Получающийся продукт, шестиводный хлорид магния (бишофит), загрязненный примесями сернокислых солей и железа, и представляет один из видов сырья для получения магния.

Другим распространенным сырьем для получения магния является карналлит. Примесями в карналлите являются хлорид натрия, сульфаты и нерастворимый остаток. Для обогащения природного карналлита по содержанию хлорида магния и очистки от нежелательных примесей его подвергают фракционному выщелачиванию и дробной кристаллизации, в результате чего получается обогащенный хлоридом магния искусственный карналлит и избыточный хлорид калия.

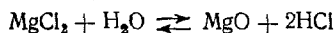
§ 4. Подготовка электролита

Для производства магния необходимо обезводить как бишофит, так и искусственный карналлит и максимально очистить их от примесей железа и сернокислых солей. Процесс обезвоживания относится к одному из наиболее сложных в химической технологии. При нагревании до 116,7° из $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ легко удаляются две молекулы воды и при повышении температуры до 182° — еще две молекулы воды без существенного разложения MgCl_2 . Но удаление последних двух молекул воды требует более высокой температуры и сопровождается гидролизом:



Хлоргидроокись Mg(OH)Cl также разлагается на MgO и HCl при температуре выше 500°.

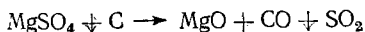
Поэтому обезвоживание бишофита проводят в две стадии. Первую стадию обезвоживания ведут в трубчатых (вращающихся), полочных или шахтных печах без расплавления шихты при обогреве их топочными газами от 115 до 350°. При этом загруженный в печь дробленый бишофит перемешивается и теряет при нагревании около пяти молекул воды. Полученный продукт $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит 5—7% MgO , образовавшейся в результате частичного гидролиза MgCl_2 . Вторая стадия обезвоживания не может быть проведена простым нагреванием. Для окончательного удаления воды необходимо принять меры, затрудняющие гидролиз хлорида магния, т. е. смещающие равновесие реакции



влево. Для этого возможны различные приемы, обеспечивающие в печи обезвоживания избыток HCl в газовой фазе. Однако все

они связаны с энергичным разрушением аппаратуры в атмосфере влажного хлористого водорода при высокой температуре и не нашли широкого применения в технике.

Значительно проще и без существенного гидролиза хлорида магния протекает процесс обезвоживания карналлита. Его проводят также в две стадии. В первой стадии карналлит нагревается во вращающихся печах в токе топочных газов, входящих при температуре до 500° и уходящих из печи при $120-130^{\circ}$. При этих условиях удаляют воду до 2—3% содержания ее в продукте. Процесс идет без расплавления карналлита, но со значительным комкованием его. Вторую стадию обезвоживания осуществляют в пламенных подовых или электрических печах при $800-850^{\circ}$. Карналлит расплавляют, обезвоживают, затем добавляют к нему углеродистые материалы для разрушения имеющихся сульфатов:

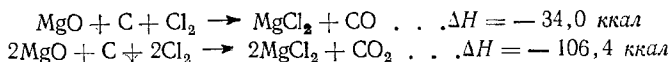


После отставивания от окиси магния, получившейся от разрушения сульфатов и от незначительного гидролиза карналлита, безводный и очищенный продукт сливают из печи и направляют на электролиз.

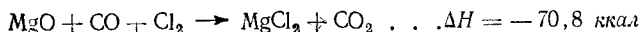
Но получение магния электролизом карналлита связано с очень громоздкой технологической схемой обезвоживания в две стадии, так как на 1 *t* магния нужно обезвредить 20—25 *t* карналлита. В электролизеры при этой схеме вынуждены заливать около 10 *t* обезвоженного карналлита на 1 *t* магния и при непрерывном процессе удалять из них большие количества отработанного электролита. Весь этот огромный поток сырья можно резко сократить, если получать безводный MgCl_2 и им питать электролизеры по мере расхода MgCl_2 .

Поэтому были разработаны способы хлорирования окиси магния, полученной из магнезита MgCO_3 или доломита $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ с участием восстановителя.

Процесс хлорирования проводится в электрических печах шахтного типа при $900-1000^{\circ}$ и может быть описан следующими реакциями:



При более низких температурах:



Шихту обычно предварительно брикетируют с угольной, коксовой или торфяной пылью. Для хлорирования используют хлор от электролиза MgCl_2 . Но использовать его по прямому назначению удастся не больше, чем на 75% из-за хлорирования других продуктов шихты, главным образом влаги. Восполнить потери хлора

можно добавкой в шихту для хлорирования еще $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или продуктов неполного его обезвоживания— $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$. В этом случае наряду с хлорированием окиси магния в печи идет и дообезвоживание MgCl_2 .

За последнее время заводы по производству магния комбинируются с производством титана. При этом весь анодный хлор от электролиза MgCl_2 или карналлита направляется на получение четыреххлористого титана, и на производство MgCl_2 хлорированием окиси магния хлора не остается. Необходимо в этом случае вернуться к технологическим схемам, позволяющим получать безводный хлорид магния или карналлит из сырья, содержащего хлор.

§ 5. Состав и свойства электролита

Процесс электролиза заключается в разложении на магний и хлор расплавленного электролита, содержащего, кроме MgCl_2 , хлориды калия, натрия и, иногда, кальция, при температуре около 700° . Схема электролизера для получения магния представлена на рис. 126. Всплывающий на поверхность электролита металл периодически извлекают из ванны. Выделяющийся на аноде хлор отсасывают в хлоропроводы и транспортируют к потребителю. По мере расхода хлорида магния новые порции его периодически загружают в ванну, а накапливающийся на дне ванны шлак так же периодически вычерпывают.

Температура плавления MgCl_2 718° , поэтому добавки к нему KCl и NaCl играют роль флюсов, снижающих температуру плавления электролита. На рис. 127 представлена диаграмма плавкости системы MgCl_2 — KCl , а на рис. 128—диаграмма плавкости тройной системы MgCl_2 — KCl — NaCl .

Для электролиза обычно используют смеси, содержащие 6—15 вес. % MgCl_2 , до 70 вес. % KCl и до 20 вес. % NaCl . К электролиту обязательно добавляют 1—2 % CaF_2 , который способствует слиянию мелких капель магния в крупные.

В процессе электролиза такой смеси на графитовом аноде выделяется хлор, а на катоде—только магний, так как напряжение разложения хлорида магния значительно ниже, чем хлоридов ка-

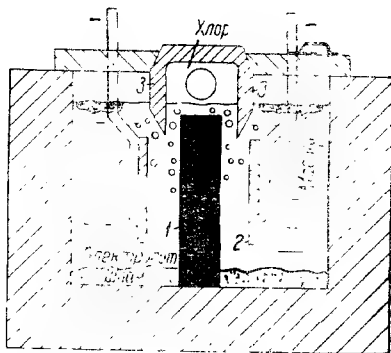


Рис. 126. Схема магниевого электролизера:

1—графитовый анод; 2—стальной катод;
3—огнеупорная перегородка.

лия и натрия. Для последних при 800° напряжение разложения составляет величины 3,29 и 3,17 в соответственно. При той же температуре напряжение разложения чистого MgCl_2 равно 2,42 в, возрастая при 700° и разбавлении хлоридами щелочных металлов

до величины около 2,6—2,7 в.

Кроме снижения температуры плавления, солевые добавки к MgCl_2 существенно улучшают физико-химические свойства электролита. Добавка хлоридов калия и натрия повышает электропроводность электролита, которая для указанных выше составов при 700° составляет от 1,30 до $1,90 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для хлоридов калия, натрия и магния, а также для

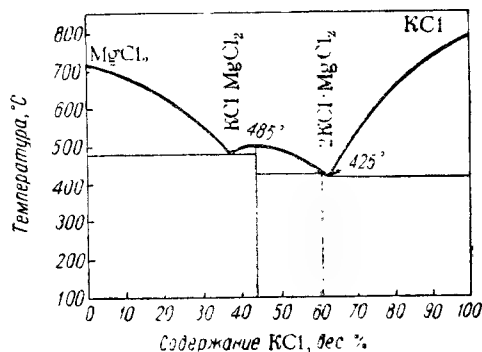


Рис. 127. Диаграмма плавкости системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl}$.

карналлита в табл. 37 приведены значения удельной электропроводности в зависимости от температуры.

Важную роль в получении магния электролизом хлоридов имеет соотношение плотностей магния и электролита. Необходи-

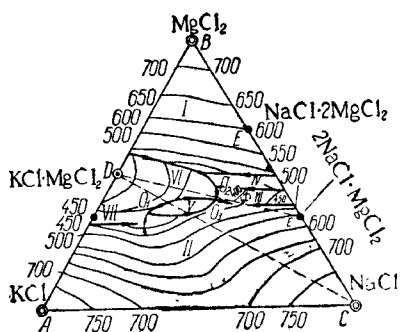


Рис. 128. Диаграмма плавкости системы $\text{MgCl}_2\text{—KCl—NaCl}$.

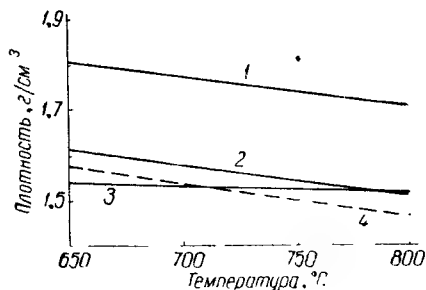


Рис. 129. Зависимость плотности магния и расплавленных электролитов от температуры:

$\frac{\text{NaCl}}{\text{KCl}} = \frac{6}{1}$; MgCl_2 10%; CaCl_2 45%; 2—90% KCl + 10% MgCl_2 ; 3— KCl ; 4—магний.

мо поддерживать температуру и состав электролита такими, чтобы плотность магния была всегда меньше плотности электролита, иначе металл опустится на дно электролизера и будет потерян в шламе.

При 20° плотность магния равна $1,74 \text{ г/см}^3$, а с повышением температуры существенно уменьшается (рис. 129).

Удельная электропроводность χ расплавленных хлоридов (в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)

KCl		NaCl		MgCl ₂		KCl·MgCl ₂	
<i>t</i> , °C	χ	<i>t</i> , °C	χ	<i>t</i> , °C	χ	<i>t</i> , °C	χ
800	2,18	800	3,34	727	1,05	570	1,10
850	2,28	850	3,50	743	1,08	600	1,11
900	2,38	900	3,66	774	1,13	650	1,29
950	2,48	950	3,82	830	1,23	700	1,33
				880	1,32	750	1,50
						800	1,65

Из рис. 129 следует, что с уменьшением содержания MgCl_2 в солевой смеси плотность последней снижается. Поэтому оказалась весьма полезной добавка четвертой соли, CaCl_2 или BaCl_2 , имеющей плотность выше, чем у MgCl_2 , а электропроводность и напряжение разложения — близкие к таковым для KCl. Температуры плавления смесей четырех хлоридов при замене в указанном выше составе некоторого количества KCl на CaCl_2 около 500°.

Добавки хлоридов калия и натрия уменьшают также вязкость электролита и снижают гидролиз MgCl_2 .

Необходимо также отметить, что электролит для получения магния имеет довольно значительное давление насыщенных паров, до 1—2 мм рт. ст. при 700°. Вследствие этого, а также от разбрызгивания расплава, анодные газы уносят соли, конденсирующиеся на холодных частях хлоропровода, что требует периодической его чистки.

Описанная выше простая схема электролиза осложняется рядом побочных процессов, снижающих выход по току, загрязняющих хлор, разрушающих материалы анода и футеровки ванны и приводящих к образованию шлама. К таким побочным явлениям относятся главным образом растворимость магния в электролите, взаимодействие его с анодным хлором, кислородом воздуха на поверхности электролита и с вредными примесями в электролите — влагой, солями железа и сульфатами.

Хотя растворимость магния в электролите при 700—720° невелика и составляет около 0,1%, возрастая с температурой, однако при неправильной циркуляции электролита и нарушении его состава растворение магния может привести к заметным потерям. Благотворное влияние добавок фторида кальция (1—2% в электролите) заключается в том, что он растворяет пленку окиси магния на поверхности мелких капель магния, способствуя слиянию их в компактный металл. С уменьшением поверхности металла резко снижается и его реакционная способность. Такое же влияние оказывают добавки хлоридов кальция и бария.

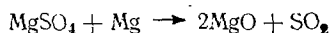
Наиболее вредная примесь в электролите—влага, попадающая с недостаточно хорошо обезвоженным электролитом и частично поглощаемая им из воздуха. Опыт показывает, что каждая 0,1% влаги в расплаве снижает выход по току не меньше, чем на 1%. А при значительных количествах влаги после заливки свежего электролита в ванну выход по току может снижаться до нуля.

Присутствующая в электролите влага может прежде всего вызывать гидролиз хлорида магния с образованием хлористого водорода и окиси магния. Последняя оседает на дно ванны, а также обволакивает капли металла, препятствуя их слиянию. Хлористый водород, попадая в анодный газ, загрязняет хлор и содействует разрушению металлических частей ванны. Влага может также взаимодействовать с магнием:

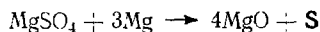


Кроме того, влага может разлагаться электролитически с выделением на аноде кислорода, разрушающего графитированные электроды.

Вредное влияние на процесс электролиза оказывают также примеси в расплаве сульфатов, солей железа и солей бора. Сульфаты восстанавливаются магнием по реакции:



или



Опыт показывает, что при содержании железа свыше 0,1% выход по току близок к нулю. Снижение количества железа от 0,1—0,04% приводит к возрастанию выхода по току до 80%. Железо восстанавливается магнием:



Восстановленное губчатое железо может быть увлечено потоками электролита к аноду, где хлорируется и затем вновь восстанавливается на катоде.

Продукты перечисленных выше побочных реакций приводят к обильному образованию шлама, состоящего из окиси магния, увлеченных на дно капель магния и частичек разрушаемых графитированных анодов и футеровки ванны, пропитанных электролитом. Шлам необходимо время от времени удалять специальными скребками. Со шламом (0,3—0,4 кг на 1 кг-Mg) теряется большое количество электролита и металлического магния (2—5%).

Анодный газ загрязняется примесями O_2 , CO_2 , SO_2 , HCl и возгоном солей, а, кроме того, присутствие хлористого водорода содействует разрушению металлических частей ванны и хлоропровода.

Вредное влияние оказывает присутствие в электролите соединений бора, даже в количестве около 0,001 %. При этом магний выделяется в сильно распыленном состоянии, увлекается электролитом в анодное пространство, где и сгорает в атмосфере хлора. Выход по току может снижаться до 50—60 %.

§ 6. Конструкции электролизеров и технология

Для получения магния электролизом хлоридов было предложено много различных конструкций ванн. Первоначально применялись круглые ванны с железным котлом—катодом и опущенным сверху в центре его графитированным анодом, окруженным диафрагмой. Затем появились круглые ванны типа Юлена, в которых сосудом для расплава служило пространство, образованное трапециевидными в сечении угольными блоками, установленными на шамотной плите-днище и образующими восьмиугольную шахту. Катоды в виде круглой гребенки, образованной стальными стержнями, опускались в центре ванны. Диафрагма отсутствовала, и хлор получался очень разбавленным. Основным недостатком круглых ванн является невозможность создания их на большую нагрузку, превышающую 5—8 ка, так как они состоят только из одной ячейки.

Затем стали применять только ванны прямоугольного типа с плоскопараллельными электродами, разделенными диафрагмами и образующими несколько ячеек. Принципиальная схема одной ячейки этого типа электролизера представлена на рис. 126. Ячейка состоит из анодного блока 1, выполненного из графитированных электродов прямоугольного сечения, двух стальных листов катодов 2, подвешенных на изогнутых железных штангах по обе стороны анода, и двух перегородок-диафрагм 3 из специальной керамики, частично погруженных в расплав, создающих герметичность анодного пространства и разделение электродных пространств.

Несколько таких ячеек, помещаемых в общий стальной кожух, футерованный изнутри шамотным кирпичом и тепловой изоляцией и включенных параллельно, обеспечивают достаточно высокую силу тока на ванну. Ванны работают без внешнего обогрева, а необходимая температура расплава достигается за счет тепла, выделяемого электрическим током, и может регулироваться изменением межэлектродного расстояния (6—12 см) путем перемещения катодов.

При создании рабочих конструкций промышленных электролизеров подобного типа они претерпели множество изменений и усовершенствований. Однако описанная принципиальная схема устройства современных электролизеров в основном сохранилась. Изменения и усовершенствования конструкций ванн проводились в направлении:

- 1) повышения производительности единичных аппаратов;

2) снижения расхода электроэнергии за счет высокого выхода по току (89—90%) при напряжении на ванне не выше 5,5—6,0 в;

3) полного удаления выделяющихся в процессе газов и достижения необходимых удобств при эксплуатации ванн;

4) достаточно длительного срока службы электролизера и основных его элементов.

Основное различие в конструкциях промышленных ванн заключается в том, что аноды могут быть введены либо сверху, либо через боковые стенки электролизера.

Ванны с верхним вводом имеют несколько меньший срок службы вследствие разрушения анодов в газовой фазе над электролитом и несколько большее падение напряжения в контактах. Для уменьшения разрушения графитированных анодов верхнюю часть их, выступающую над электролитом, предварительно пропитывают фосфорной кислотой, повышающей температуру начала интенсивного окисления графита с 200—300° до 400—500°. Это увеличивает срок службы в 8—10 раз. Кроме того, на поверхность верхней части анода наносят слой кислото-огнеупорной замазки.

Преимущество ванн с верхним вводом анодов заключается в возможности быстрой смены анодов без демонтажа стенок электролизера и даже без остановки последнего.

При боковом вводе анодов при смене их требуется разборка боковых стенок ванны. Анодный контакт в этом случае осуществляется заливкой концов анодных блоков чугуном, что обеспечивает надежность соединения.

Однако при проникновении электролита через аноды и защитную футеровку анодный контакт будет разрушаться и увеличивать содержание железа в электролите. Это требует дополнительных мер для защиты чугунных заливок от воздействия электролита.

На рис. 130 представлен электролизер с верхним вводом анодов, рассчитанный на силу тока 40 000—45 000 а. В ванне имеются три анодных блока 1, шесть катодов 2, шесть шамотных диафрагм 3. Таким образом, получаются три ячейки, включенные параллельно. Герметичность анодного пространства достигается специальным уплотнением, а анодный контакт—прибалчиванием медных шин к поверхности анодного блока по его длинным сторонам. Хлор отсасывается из отверстий в анодных пространствах в хлороотводные трубы (в горячей части непосредственно у ванн чугунные), присоединяемые дальше к общему керамиковому хлоропроводу. Всю систему хлоропроводов устанавливают двойной, чтобы можно было, не отключая ванны, производить очистку хлоропровода от возгона электролита и ремонт его в случае необходимости. Для удаления вредных газов из катодных пространств устанавливается специальный отсос.

На рис. 131 показан магниевый электролизер с боковым вводом анодов.

Электролизеры работают при напряжении 6,5—7,5 в и плотности тока 0,5—0,8 a/cm^2 с расстоянием анода от катода 6—8 см. Выход по току составляет 80% при питании карналлитом и 85% .

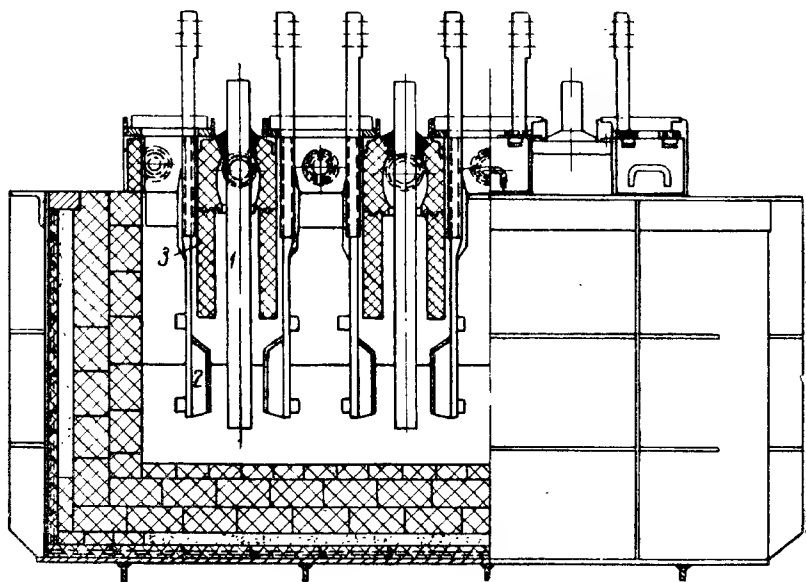


Рис. 130. Магнийевый электролизер с верхним вводом анодов:
1—графитовый анод; 2—катод; 3—шаможная диафрагма.

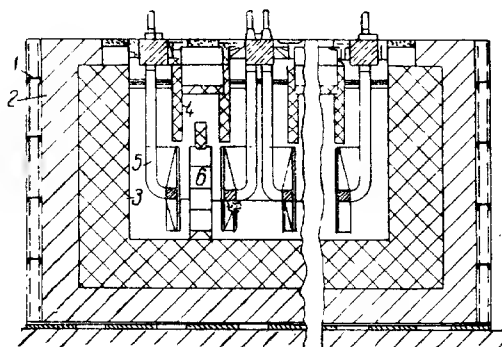


Рис. 131. Магнийевый электролизер с боковым вводом анодов:
1—кожух; 2—теплоизоляция; 3—футеровка; 4—диафрагма; 5—катод; 6—анод.

при питании безводным хлоридом магния. Выход по току снижается после загрузки свежих порций солей и постепенно возрастает по мере выработки влаги и других вредных примесей в

электролите. Расход энергии составляет 17—20 *квт-ч/кг* магния. Концентрация хлора в газе достигает 90 %.

За последние годы интенсификация электролизеров шла благодаря увеличению высоты рабочей части анодов до 100 *см* вместо 70—80 *см*. Это дает и даст возможность поднять нагрузку до 100—110 *ка* и одновременно уменьшить расход электроэнергии до 15 *квт-ч* на 1 *кг* магния. Производительность таких ванн составляет до 900 *кг* магния в сутки.

Обслуживание ванн осуществляют следующим образом. По мере разложения хлорида магния свежие порции его или карналлита добавляют в виде хорошо обезвоженного и очищенного от примесей расплава. Последний при 700° подвозится к ваннам в закрытых ковшах и заливается в катодное пространство 2—3 раза в сутки после удаления с поверхности католита магния с помощью вакуумного ковша. Магний разливают в чугунные изложницы, и чушки магния-сырца отправляют на рафинирование. Накапливающийся на дне ванны шлам один раз в сутки или реже вычерпывают дырчатыми черпаками.

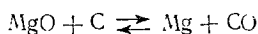
Чистку и промывку хлоропроводов от возгона солей производят периодически. Систематически производится наблюдение за тепловым режимом ванны и регулирование его путем перемещения катодов. Наличие в атмосфере цеха хлора и хлористого водорода приводит к разрушению металлических частей и, в частности, к нарушению электрических контактов у электродов и в шинопроводе. Требуется постоянное наблюдение за состоянием контактов и приведением их в порядок, чтобы уменьшить в них электрические потери.

§ 7. Термические способы получения магния

Для получения магния в качестве сырья было предложено также использовать окись магния. Так, в первой четверти XX в. проводили электролиз окиси магния, растворенной в расплавленной смеси фторидов бария, магния и натрия по аналогии с получением алюминия. Однако высокая температура процесса (950°), большой расход угольных анодов и, главное, высокий расход электроэнергии (до 40 *квт-ч* на 1 *кг* Mg) делают этот процесс нерентабельным, и он не получил промышленного развития.

В последнее время удалось освоить в заводском масштабе прямое восстановление окиси магния, получаемой из магнезита или доломита, углетермическим способом или с помощью неуглеводородистых восстановителей. К последним относятся главным образом сплавы кремния с железом (ферросилиций) или кремния с алюминием, получаемым в результате отфильтровывания алюминия из силумина.

Углетермический способ получения магния основан на следующей обратимой реакции:



протекающей вправо при температуре около 2000° .

Для того чтобы отделить пары магния от окиси углерода, продукты реакции необходимо охладить ниже точки росы, которая для магния при нормальных условиях равна 1107° . Однако при снижении температуры газовой смеси реакция смещается влево.

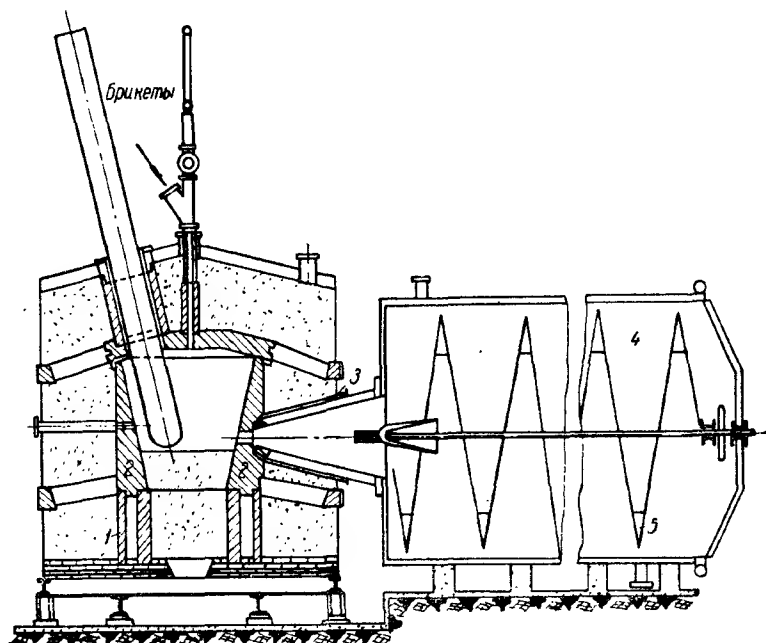


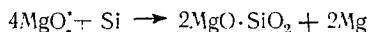
Рис. 132. Дуговая печь для восстановления окиси магния углем:
1—угольные подставки; 2—угольный блок; 3—конус охлаждения; 4—холодильник
5—шнec.

Чтобы предупредить процесс окисления магния, необходимо закалить продукты реакции быстрым охлаждением до температуры ниже 250° , при которой скорость реакции окисления магния мала.

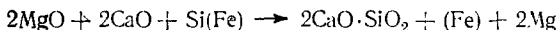
Процесс восстановления углем проводят следующим образом. Окись магния смешивают с нефтяным коксом, брикетируют и нагревают в герметичной дуговой электрической печи (рис. 132). Брикетсы подают со свода через два последовательно соединенных бункера. В первом из них шихту продувают азотом для удаления воздуха, а во втором—водородом и только после этого подают в печь. Восстановление идет при $1900\text{--}2000^{\circ}$, и газообразные про-

дукты реакции поступают в конус охлаждения, в который одновременно подаются охлаждающие газы — природный метан или водород. Резкое увеличение объема и подмешивание холодных газов способствуют быстрому охлаждению выходящей из печи газовой смеси. Газы, содержащие до 30 г/м^3 магниевой пыли, поступают в холодильник, где часть пыли осаждается и разгружается шнеком. Основная часть пыли улавливается в рукавных фильтрах и содержит 50% Mg, 20% C и 30% MgO. Магниевую пусыеру брикетируют и подвергают дистилляции, а полученные кристаллы сублимата переплавляют в компактный металл, содержащий до 99,97% Mg. Расход энергии в этом процессе около 21 квт-ч/кг Mg .

Более простым технически является термическое восстановление окиси магния кремнием или его сплавами с железом или с алюминием в вакууме. Температура процесса при этом ниже ($1150\text{—}1200^\circ$), а в парообразной фазе находится только Mg, что упрощает его получение. Суммарная реакция восстановления описывается следующим уравнением:



При использовании в качестве исходного сырья прокаленного доломита и в качестве восстановителя ферросилиция процесс протекает по схеме:



При этом извлекается практически почти весь магний. Полезной является добавка плавикового шпата, содействующая увеличению скорости взаимной диффузии реагирующих веществ. Процесс ведется периодически в трубчатых литых ретортах из жароупорной стали. В ретортах поддерживается остаточное давление около 0,1 мм рт. ст. Реторты устанавливаются в печь, обогреваемую электричеством, мазутом или газами, таким образом, что часть реторты находится в печи и служит для процесса восстановления и дистилляции. Головка же реторты выступает из печи, охлаждается водой и служит конденсатором, для чего в нее вставлен цилиндр, на стенках которого осаждаются друзы кристаллов магния. Перед цилиндром устанавливается экран, защищающий конденсатор от нагревания за счет излучения из печи.

Брикеты из шихты загружают в реторту вручную, устанавливают конденсатор и «ловушку», закрывают реторту, предварительно разогрев ее для удаления гидратной воды, после чего создают вакуум. Нагрев в вакууме длится 9—10 час., после чего прекращают откачку реторты, ее открывают и разгружают. Переплавленный металл имеет высокую чистоту и не содержит многих из примесей, присущих электролитному магнию.

Недостатками силикотермического метода являются периодичность процесса, высокая стоимость восстановителя и реторт при кратковременной их службе.

§ 8. Рафинирование магния

Полученный электролизом или термическими способами магнии-сырец содержит ряд примесей, отрицательно влияющих на его коррозионную стойкость и механические свойства. Эти примеси можно разделить на металлические и неметаллические. К металлическим относятся Na, K, Ca и Fe, попадающие в магний при определенных условиях либо при электролизе, либо путем восстановления их соединений в исходной шихте металлическим магнием. Основными неметаллическими примесями в электролитическом магнии являются хлористые соли всех компонентов расплава, захватываемые магнием при извлечении его из ванны. Кроме того, в магнии-сырце встречаются примеси окиси магния, нитриды и карбиды. Термический магний не содержит примесей хлористых солей, но в нем встречаются окислы магния, кальция и железа и нитриды магния. Общее количество примесей в магнии-сырце может достигать нескольких процентов. Такой металл непригоден для употребления и подлежит рафинированию. По ГОСТ 804—49 магний марки МГ-1 должен содержать 99,91% Mg и не более 0,09% суммы примесей, в том числе не более 0,04% Fe; 0,03% Si; 0,005% Cl_2 ; 0,01% Na; 0,005% K; 0,01% Cu и 0,001% Ni. По тому же ГОСТ для марки МГ-2 общее количество примесей в магнии допускается не более 0,15%.

Рафинирование магния осуществляют или переплавкой его с флюсами, или возгонкой. В качестве флюсов используют хлориды магния, калия и натрия, иногда также кальция и бария с обязательной добавкой фторида кальция. Плавку ведут в тигельных печах при 700—750°. Расплавленный под флюсом металл отстаивается некоторое время под образовавшейся шлаковой коркой, которую затем пробивают и отливают магний в чушки. Для защиты от коррозии готовые чушки пассивируют в горячем растворе хромпика.

Для получения магния высокой степени чистоты (99,99% Mg) его возгоняют, используя значительное давление паров магния. При 600° и остаточном давлении в реторте 0,1—0,2 мм рт. ст. возгонка магния протекает достаточно интенсивно. Процесс проводят периодически в герметичной, находящейся под вакуумом реторте, нижняя часть которой обогревается и служит сублиматором, а верхняя охлаждается и является конденсатором.

В зоне конденсации при температуре около 500° магний осаждается в виде друз блестящих кристаллов, содержащих более 99,99% Mg.

НАТРИЙ

§ 1. Общие сведения

В 1807 г. Гемфри Девн впервые получил металлический натрий путем электролиза едкого натра. Однако этот способ долго не мог получить промышленного применения вследствие отсутствия мощных источников электрического тока.

Поэтому после открытия натрия и изучения его свойств, имеющих несомненно весьма важное значение, стали разрабатываться способы получения натрия путем химического восстановления его соединений (едкого натра, соды, поваренной соли) действием углерода или расплавленного чугуна при высокой температуре. Натрий получался при этом в виде паров, которые отгонялись из печей и конденсировались при охлаждении. Техническое значение получили лишь немногие способы. Так, промышленное производство натрия было начато в 1856 г. Сен-Клэр-Девиллем, когда им стал применяться натрий вместо калия для получения металлического алюминия из двойной соли $3\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$. Девилль получал натрий химическим путем из солей натрия при взаимодействии их с углеродом. В течение 30 лет по способу Девилля вырабатывалось 5—6 *т* натрия в год и было выпущено в общей сложности около 200 *т* натрия.

Химические способы получения натрия оказались неэкономичными вследствие огромного расхода угля и солей и весьма быстрого разрушения аппаратуры. Поэтому с развитием электротехники стали внедряться в производство способы получения натрия электролизом. В 1890 г. Кастнер разработал и стал применять способ получения натрия электролизом расплавленного едкого натра. Замечательно, что Кастнеру с самого начала удалось разработать совершенную, простую и удобную аппаратуру, а также удачно подобрать условия ведения процесса. Вследствие этого предложенный Кастнером щелочной способ с некоторыми усовершенствованиями в течение 30—35 лет был единственным способом промышленного получения натрия и до настоящего времени сохранил свое значение в некоторых странах. К таковым относится производство натрия, кроме СССР, в Норвегии, Китае, Японии и, по-видимому, во Франции. В Англии щелочной способ существовал с 1902 до 1952 г. и был преобладающим.

Однако основное сырье для щелочного способа—едкий натр, который получают из поваренной соли, является дорогим продуктом. Поэтому, наряду со щелочным способом, с середины XIX в. изучалась возможность получения натрия непосредственно электролизом расплавленной поваренной соли (солевой способ). Этот способ оказался технически сложнее.

Промышленные установки для получения натрия электролизом расплавленной поваренной соли появились в 1910 г., а в период 1915—1925 гг. солевой способ начал получать распространение. Химические способы постепенно утратили свое значение.

Были попытки применить в качестве сырья для получения натрия селитру (нитрат натрия). Однако электролиз расплавленного NaNO_3 не получил практического развития вследствие отсутствия каких-либо преимуществ перед щелочным способом и ввиду ряда технических затруднений.

Большое значение в последние годы было уделено вакуум-термическим способам восстановления соды или поваренной соли углем, карбидом кальция, кремнием, алюминием и силикоалюминием до натрия. Но ввиду сложности аппаратуры и этот способ практического значения пока не получил.

§ 2. Свойства и применение натрия

Масштабы получения и применения щелочных металлов пока не велики и находятся в противоречии с большими запасами их в земной коре. В то же время щелочные металлы обладают рядом весьма ценных свойств, среди которых главнейшим является их высокая химическая активность. Это же свойство щелочных металлов служит основным препятствием при производстве их.

Наибольшее значение среди щелочных металлов имеет натрий. Натрий—серебристо-белый металл с температурой плавления $97,83^\circ$ и температурой кипения 883° . Плотность твердого натрия равна $0,97 \text{ г/см}^3$, а расплавленного в зависимости от температуры может быть рассчитана по уравнению:

$$d_t = 0,9490 - 0,000223t$$

В земной коре натрия содержится 2,64 вес. % и встречается он главным образом в виде хлорида натрия как в каменной соли, так и в растворенном виде в водах соляных озер и морей. В значительных количествах натрий встречается в виде сульфата натрия (мирабилит), в виде буры, азотнокислой соли, а также входит в состав многих минералов.

В настоящее время в основном металлический натрий применяется в производстве тетраэтилсвинца, как антидетонатора при получении высокооктанового моторного топлива, кроме того, его используют для производства чистых цианидов, синтетических моющих средств—детергентов, перекиси натрия, синтетического каучука, индиго, гидрида натрия, фармацевтических препаратов и других продуктов неорганического и органического синтеза. Натрий как восстановитель используется для получения металлического калия и различных тугоплавких металлов. Применяется натрий также для модификации и раскисления сплавов цветных металлов, специальных сталей и для производства безоловяни-

стых антифрикционных сплавов. За последнее время появился повышенный интерес к натрию и его сплавам с калием как к эффективным теплоносителям для атомных реакторов. Табл. 3^а дает представление о масштабах потребления натрия в различных производствах в США.

ТАБЛИЦА 3^а

Масштабы потребления натрия в США
(в тыс. т в год)

Производство	1949 г.	1948 г.	1953 г.	1958 г.
Тетраэтилсвинца	29,9	40,8	63,0	68,0
Цианида натрия	11,3	14,5	18,8	22,7
Детергентов	11,3	14,5	22,6	31,7
Перекиси натрия	3,2	3,2	5,0	6,8
Гидрида натрия	0,9	1,4	1,0	1,8
Прочих	3,0	3,0	3,0	3,7
	59,6	77,4	113,0	134,7

Промышленным методом получения натрия в настоящее время является исключительно электролиз его расплавленных соединений—едкого натра или поваренной соли. До 1925 г. почти 100% натрия получали электролизом расплавленного каустика. Но уже в 1930 г. этим методом было произведено всего 50% мирового производства натрия. Остальные 50% получали из поваренной соли. В 1940 г. эти доли составляли соответственно 15 и 85%, а в 1952 г.— 5 и 95%.

В СССР существуют оба метода.

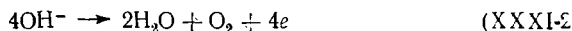
§ 3. Получение натрия из едкого натра

При прохождении постоянного тока через расплавленный едкий натр происходят следующие основные реакции:

на катоде



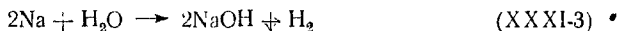
на аноде



Металлический натрий, будучи почти в 2 раза легче расплавленного каустика, всплывает на его поверхность, откуда и извлекается.

Основные реакции электролиза едкого натра осложняются рядом побочных процессов. Так как натрий и вода растворяются в расплавленном электролите, а при температуре электролиза происходит энергичное перемешивание всего электролита, то нат-

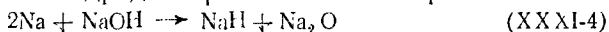
рий и вода имеют возможность реагировать друг с другом, образуя водород и едкий натр:



Следовательно, из четырех атомов натрия, получающихся по реакции (XXXI-1), половина может реагировать с водой. Значит в этом случае теоретически возможно получение натрия только с выходом по току, равным 50%.

Кроме реакции (XXXI-3), при электролизе могут происходить также и другие. Натрий, всплывая на поверхность электролита при температуре электролиза (около 300°), может частично окисляться кислородом воздуха, хотя он и защищен тонким слоем расплава и находится в восстановительной атмосфере водорода.

Натрий вступает в реакцию не только с водой и кислородом воздуха, но также с примесями в техническом каустике, например с Fe_2O_3 , а при высокой температуре—с каустиком. В последнем случае образуется гидрид натрия и окись натрия:



Все эти побочные реакции могут снижать выход по току до 40—30%.

Чтобы увеличить выход по току, нужно иметь электролизер правильной конструкции и соблюдать точный технологический режим электролиза. Конструкция ванны и режим процесса должны быть таковы, чтобы обеспечить главным образом понижение растворимости натрия в катодите и максимальное удаление воды из анолита. Так как совершенно исключить растворение натрия и воды в электролите нельзя, то необходимо добиться такого обмена катодного и анодного расплава, чтобы обеспечить протекание реакции их взаимодействия преимущественно в катодном пространстве. Если реакция (XXXI-3) будет происходить у анода, где по реакции (XXXI-2) образуется и кислород, то в ванне при электролизе будут происходить частые и сильные взрывы гремучей смеси.

Растворимость натрия в электролите зависит: от температуры электролита, от величины поверхностей катода и зеркала натрия в сборнике и от примесей в электролите.

С повышением температуры растворимость резко возрастает. Поэтому высокий выход по току возможен только при поддержании возможно низкой температуры катодита. Для снижения температуры плавления электролита к едкому натру добавляется 12—14% кальцинированной соды Na_2CO_3 . Кроме того, для отвода избыточного тепла, выделяющегося при электролизе, катодит следует искусственно охлаждать, например, пропусканием воздуха через специальные каналы в корпусе ванны или в катоде.

Впервые диаграмма плавкости системы $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ была изучена в 1913 г. М. С. Максименко, а впоследствии Б. Нейманом.

Ввиду расхождения данных плавкость системы $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ вновь была проверена А. Ф. Алабышевым и М. Ф. Лаитратовым. Результаты представлены на рис. 133. Чистый едкий натр плавится при $318,2^\circ$. Система имеет эвтектику при 17,6 вес. % Na_2CO_3 и $291,8^\circ$, что оказалось близким к данным М. С. Максименко. Установлено также, что лучшие выходы по току получаются при содержании соды в электролите 12–19%.

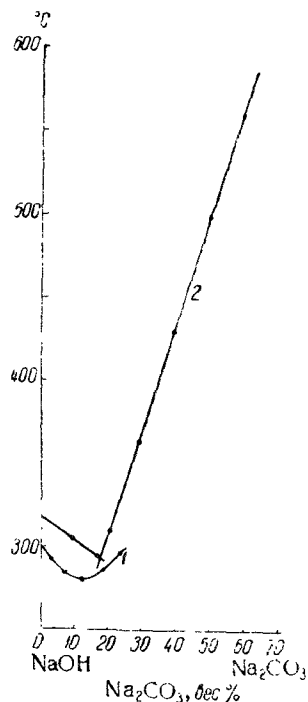


Рис. 133. Диаграмма плавкости системы $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$:

1—по данным Неймана и Бергеса; 2—по данным Лаитратова и Алабышева.

Количество растворенного в катоде натрия зависит, как уже указывалось, также от величины поверхностей катода и натрия в сборнике и составляет 0,11 г с 1 см² этих поверхностей в час при 305° и 0,17 г с 1 см² в час при 320° . Следовательно, для уменьшения количества растворяющегося натрия необходимо уменьшить эти поверхности. Поверхность катода может быть уменьшена повышением катодной плотности тока. Чтобы не увеличивать при этом напряжение на ванне за счет роста падения напряжения в электролите, катод делается в виде «гребенки» из отдельных стержней или полос, увеличивающих сферу действия катода и уменьшающих среднюю плотность тока в сечении электролита.

Из вредных примесей, находящихся в электролите, необходимо отметить силикаты, а также соли кальция и окислы железа. В их присутствии на катодах образуются трудноотделимые губчатообразные корки, приводящие к существенному увеличению растворимости натрия. Каустик, применяемый для электролиза, должен быть возможно чище в отношении этих примесей.

Вода, образующаяся у анода, частично испаряется и уносится из ванны с выделяющимся кислородом, но большая часть ее остается в анолите. Удалению воды способствует повышение температуры анолита. Для этого некоторые исследователи предлагали повышать анодную плотность тока. Однако одна эта мера мало эффективна для повышения температуры анолита; она одновременно приводит к возрастанию напряжения на ванне.

Более правильным является увеличение мощности на единицу объема анолита. Этого можно достигнуть созданием малого объема анодного пространства путем устройства специальных анодных

карманов, показанных на рис. 136 (стр. 326). В этом случае анолит будет содержать влаги больше, чем весь электролит, что приводит также к увеличению количества удаляемой из ванны воды. Большой же разницы в температурах анолита и католита при бурном перемагничивании расплава получить практически нельзя.

Очень важное значение для повышения выхода по току имеет создание условий правильного обмена между анолитом и католитом. Во-первых, обмен этот должен быть таким, чтобы взаимодействие натрия с водой происходило преимущественно в катодном пространстве. При этом взрывы гремучей смеси происходят редко, а выделяющийся в катодном пространстве водород (католит слабо «кипит» от выделяющегося водорода) создает восстановительную атмосферу и защищает натрий от окисления.

Во-вторых, обмен католита и анолита должен быть таким, чтобы количество влаги, поступающей в катодное пространство с анолитом, было эквивалентно количеству растворившегося за это же время натрия. При более энергичном обмене попадающая из анолита влага будет реагировать не только с растворенным натрием, но и с натрием в сборнике, снижая выход по току. Если же обмен недостаточен и воды поступает с анолитом меньше, чем необходимо для связывания растворенного натрия, то католит насыщается натрием. Легкое насыщение не вредно, но при большом насыщении, при существенном недостатке воды, возможна реакция (XXI-4).

Потребление натрия резко возрастает. Растет и температура процесса, а катоды покрываются тугоплавкой и трудноотделимой коркой, состоящей в основном из Na_2O . И то и другое приводит к возрастанию количества растворяющегося натрия. Так как выделение водорода прекращается, то металл легче окисляется. Все это ведет к снижению выхода по току. Правильный обмен между католитом и анолитом достигается устройством диафрагмы металлической сетки между анодом и катодом.

До начала электролиза каустик должен быть хорошо обезвожен. В присутствии воды в электролите будет идти процесс электролиза воды, как это следует из измерений обратной э. д. с. при $320-330^\circ$ в зависимости от плотности тока, по данным М. С. Максименко (рис. 134). Наблюдаемый на кривой первый излом при 1,35 в соответствует разложению воды, второй излом при 2,25 в—разложению NaOH .

Удельная электропроводность чистого NaOH при 320° равна $2,18 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и изменяется с температурой почти прямолинейно. Содержание соды и поваренной соли снижает электропроводность электролита. Поэтому допускать содержания соды в нем выше 20% нельзя. К тому же и температура плавления электролита при содержании соды свыше 17% возрастает.

Наилучшими условиями электролиза являются: температура $300-305^\circ$; содержание соды—от 12 до 20%; SiO_2 —не более

0,2%; окислов железа и кальция—только следы; высокая катодная плотность тока при небольшой анодной плотности тока; хорошее охлаждение католита; малый объем анолита и создание

правильного обмена между катодным и анодным расплавом путем подбора металлической сетки.

Конструкции электролизеров. Первым аппаратом, который был применен в заводских условиях для получения натрия электролизом расплавленного едкого натра, была ванна Кастнера (1890 г.).

Ванна Кастнера (рис. 135) представляет собой

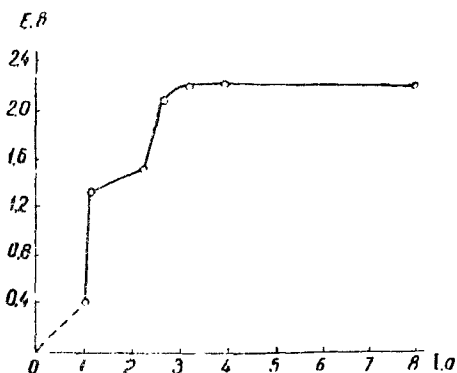


Рис. 134. Обратная э. д. с. для расплавленного едкого натра в зависимости от плотности тока.

проходит металлический стержень. Этот стержень оканчивается сверху небольшим железным или медным цилиндром, служащим катодом 3. Стержень удерживается в трубке при помощи застывшего электролита. Над катодом расположен сборник натрия 4, диаметр которого несколько больше, чем у катода; верхняя его часть делается сплошной, переходящей ниже в сетку 5, concentрически окружающую катод. Анод 6 в виде цилиндрически изогнутого листа из железа (или лучше никеля) окружает катод снаружи сетки. Сетка, таким образом, является диафрагмой, препятствующей выделившемуся на катоде натрию проникнуть в анодное пространство. Сборник изолирован от анода асбестовыми прокладками 7 и закрыт чугунной крышкой 8. Накапливающийся в сборнике натрий всплывает на поверхность,

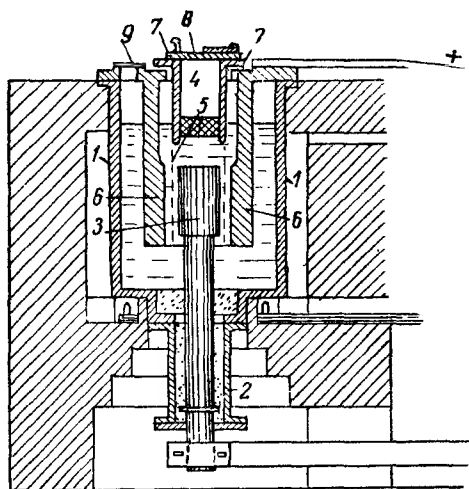


Рис. 135. Электролизер Кастнера:
1—котел; 2—тубус; 3—катод; 4—сборник натрия; 5—сетка-диафрагма; 6—анод; 7—прокладка; 8—крышка; 9—выход газов.

электролита. Анодные газы (кислород и пары воды) уходят через отверстие 9.

В ванне поддерживают температуру 310—320° за счет тепла, выделяемого током. В случае необходимости (при пуске или ремонте) ванну можно обогревать снаружи.

Ванны Кастнера работают при силе тока 1000—1250 *а*. Они вмещают 120—150 кг электролита и имеют напряжение около 5 в при катодной плоскости тока 2 *а/см²*, анодной плотности 1.5 *а/см²* и расстоянии между электродами, равном 20—30 мм.

Производительность ванны достигает 10 кг натрия в сутки, и при этом выход по току в ней, если работают с очень чистым едким натром, не выше 40%, а обычно несколько ниже. Расход энергии около 15 *квт-ч* на 1 кг натрия.

Таким образом, отличительными признаками конструкции ванны Кастнера являются: ввод катода снизу через дно ванны и разделение анодного и катодного пространств диафрагмой из металлической сетки. Однако при работе с техническим едким натром, содержащим примеси силикатов, железа, поваренной соли и другие, сетка забивается окисью железа и губчатым железом и деформируется или разрушается, требуя в том и другом случае частой замены.

Кроме того, в присутствии силикатов и железа в электролите на катоде образуются корки, растворимость металла в плаве повышается, выход по току резко падает, а напряжение возрастает.

Очистка или смена катодов в ванне Кастнера на ходу практически невозможна.

В современных крупных ваннах, работающих при силе тока 4000—9000 *а*, сохраняются основные принципы ванны Кастнера, т. е. введение катода снизу через дно ванны и наличие сетки-диафрагмы между анодом и катодом. На рис. 136 представлена схема электролизера на 4200 *а*. Корпус ванны 1 прямоугольной формы изготовлен из котельного железа и имеет в днище две прямоугольных трубки 2 для ввода катодов 3. Электроды делаются плоские и располагаются параллельно. Катоды в виде гребенки 11 изготовлены из полосовой меди, аноды 7 из листового никеля в виде жалюзи. Всего в ванне по 4 анода и катода. Сверху в ванну погружаются два сборника—по одному на каждую пару катодов. Сборники несколько причудливой формы изготовлены из листовой стали. Верхняя горловина конусной формы является собственно сборником для натрия 4, всплывающего с катодов на поверхность электролита, и имеет чугунную крышку, открывающуюся при выборке натрия. С двух длинных сторон горловины приварены анодные карманы 5, отделяющие анолит от всего электролита. Необходимый обмен анолита и католита происходит через плотную металлическую сетку-диафрагму 9, натянутую на рамку из полос железа, прикрепленную к одной из стенок кармана и легко

сменяемую. Охлаждение католита осуществляется просасыванием воздуха через продухи 8.

Катодная плотность тока $1,3\text{--}2,0\text{ а/см}^2$ при анодной плотности тока до 1 а/см^2 . При хорошем электролите и правильном режиме ванна на 4200 а с воздушным охлаждением работает с выходом по току около 50% и напряжением $4,5\text{--}5,5\text{ в}$.

Для уменьшения тепловых потерь корпус ванны установлен в кирпичную футеровку.

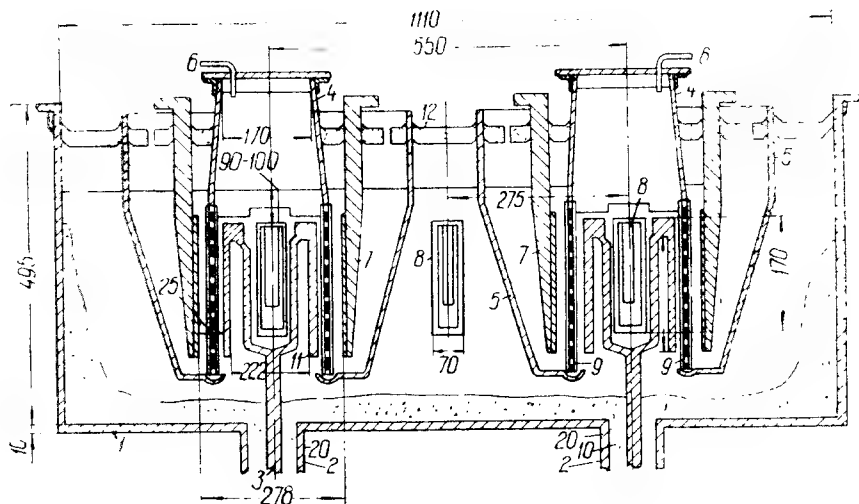


Рис. 136. Натриевый электролизер с воздушным охлаждением на 4200 а :

1—корпус ванны; 2—катодная трубка; 3—катодная шина; 4—сборник натрия; 5—анодный коллектор; 6—трубка для ввода азота; 7—анод; 8—продухи для охлаждения; 9—сетка-диафрагма; 10—изоляция токоподвода к катоду; 11—катодная гребенка; 12—корка электролита.

Технология процесса. Получение металлического натрия щелочным методом состоит из следующих основных операций:

- 1) подготовка электролита;
- 2) получение натрия электролизом расплавленного едкого натра;
- 3) разливка натрия в тару и укупорка;
- 4) рафинировка шлама.

Для включения ванн в работу их необходимо залить расплавленным электролитом—едким натром, содержащим $12\text{--}14\%$ соды. Такой содовый расплав готовится в специальных аппаратах—чугунных котлах с огневым или электрическим обогревом.

В процессе электролиза едкий натр разлагается, и для поддержания постоянного количества электролита в ванне, что наблюдается по высоте уровня электролита, в ванну периодически (от одного до трех раз в смену) доливают расплав. Этот расплав содержит только расплавленный едкий натр.

Расплав, содержащий соду, транспортируют к ваннам для заливки их при помощи крана в железных или чугунных котлах типа литейных, емкостью около 0,5—2,0 *m* с наружной тепловой изоляцией. Расплав для доливки электролита доставляют к ваннам вручную в ведрах или перевозят на тележке в баках с обогревом.

Так как технический едкий натр (каустик) содержит 2—2,5% соды и другие примеси, то при каждой доливке работающих ванн несодовым расплавом в электролит вводятся и его примеси (Na_2CO_3 , NaCl , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 и др.).

Кроме того, поверхность электролита в ваннах соприкасается с атмосферным воздухом, так как крышки на ваннах не герметичны. Едкий натр жадно поглощает CO_2 из воздуха и превращается в соду. В результате, с течением времени в расплаве увеличивается содержание соды и других примесей.

Через 45—60 дней, в зависимости от состава несодового расплава, содержание соды в электролите ванны возрастает до 18—20%, а также значительно увеличивается содержание вредных примесей. Вследствие этого через 45—60 дней производят смену электролита, т. е. сливают из ванны весь электролит и заливают свежий содовый расплав.

Отработанный электролит, выпущенный из ванн, разливают в железные барабаны, укупоривают и направляют в продажу как каустическую соду пониженного качества.

Металлический натрий всплывает на поверхность электролита, откуда его вычерпывают сетчатыми металлическими ложками. Через отверстие сетки большая часть захваченного электролита стекает обратно в ванну при встряхивании ложки, а металл сливается в приемные баки-рафинеры. По мере наполнения последних их доставляют в отделение разливки металла и рафинировки шлама. Здесь чистый металл разливают в специальную тару, а оставшийся шлам, загрязненный электролитом и окислами натрия, направляют на рафинировку в электрическую печь. Часть чистого металла, всплывающего на поверхность, удается извлечь из шлама, а отходы, состоящие из смеси каустика, соды, натрия и его окислов, а также грязи (масло, ржавчина), подлежат уничтожению.

Натрий, разлитый в тару (ГОСТ 3273—55), застывает в ней, после чего его заливают слоем минерального масла, керосина или парафина и герметически укупоривают.

§ 4. Получение натрия электролизом поваренной соли

Проблема замены дорогого сырья—едкого натра—в производстве натрия более дешевой и распространенной в природе поваренной солью возникла еще до появления патента Кастнера и интенсивно разрабатывалась после введения каустического способа в практику.

Первые опыты по получению натрия электролизом расплавлен-

ной поваренной соли проводились еще Фарадеем в 1833 г. В 1855 г. Матиссен получал в лаборатории натрий и калий из их расплавленных хлористых солей в смеси с другими хлоридами. Однако этот процесс оказался технически весьма сложным, и только почти через 70 лет, благодаря упорной работе многих исследователей, удалось осуществить его в заводских условиях.

При электролизе на катоде разряжаются ионы Na^+ с образованием металлического натрия, а на аноде идет разряд ионов Cl^- и образуется газообразный хлор. На практике эта простая первичная схема электролиза осложняется рядом побочных процессов, а также обстоятельств, затрудняющих осуществление производственного процесса.

Основная сложность процесса заключается в том, что хлорид натрия плавится при 800° , а натрий имеет температуру кипения около 883° ; выше 800° давление паров натрия настолько высоко, что он почти полностью испаряется. Кроме того, при этих температурах натрий энергично растворяется в расплаве и начинает бурно реагировать с кислородом воздуха и с веществами, входящими в состав футеровки ванн. Поэтому при 800° и выше натрий практически получать нельзя.

Большие затруднения встречаются при выборе материала для аппаратуры, который должен быть стоек при высоких температурах по отношению к таким химически активным веществам, как хлор и натрий.

Хороший выход по току можно получить только при снижении температуры электролиза. Этого можно достигнуть добавлением к поваренной соли других соединений, образующих с NaCl низкотемпературные смеси. В то же время эти соединения не должны участвовать в электролизе во избежание загрязнения полученных натрия и хлора другими веществами. Добавляемые соли не должны вместе с тем резко увеличивать растворимость натрия в расплаве и снижать электропроводность электролита. Необходимо также в качестве добавки к NaCl применять легкодоступные и дешевые вещества. При выборе солевых добавок следует исключить все соединения, катион которых более электроположителен, чем Na^+ . Из табл. 28 следует, что с этой точки зрения пригодны только соли кальция, калия, бария и натрия. Соединения стронция, лития, рубидия и цезия из-за высокой стоимости не могут иметь практического значения. Такие соединения как сульфаты, карбонаты, нитраты и гидроокиси, содержащие кислород, изменяют анодный процесс, поэтому не могут применяться в качестве добавок. Бромистые и иодистые соли дороги и применение их также будет менять анодный процесс. Фторид бария и кальция имеет высокую температуру плавления.

В результате для выбора добавок к поваренной соли, пригодных для технического электролиза, остаются лишь хлориды K , Ca и Ba и фториды Na и K .

Более подробное изучение физико-химических свойств этих смесей солей (плавкость, растворимость натрия в них, электропроводность и т. п.) указывает, что для практики наиболее пригодны три типа электролитов:

1. Фтористый, состоящий из 62,5% NaCl, 25% NaF и 12,5% KCl. Температура плавления такого электролита около 570° , что позволяет вести электролиз при $650-670^{\circ}$.

2. Смесь хлоридов натрия $\sim 42\%$ и кальция $\sim 58\%$. Этот электролит, по литературным данным, получил наибольшее распространение за рубежом. Из диаграммы плавкости системы NaCl—CaCl₂, представленной на рис. 137, видно, что эвтектическая смесь этих солей имеет температуру плавления 505° , что позволяет вести электролиз при $580-630^{\circ}$ при некоторых колебаниях смеси по содержанию CaCl₂.

3. Добавкой к смеси хлоридов натрия и кальция хлорида бария удается снизить температуру плавления электролита еще на 50° . Таким образом, тройная смесь, состоящая из 32—40% NaCl, 36—42% CaCl₂ и 22—26% BaCl₂ является наиболее легкоплавким электролитом для получения натрия из поваренной соли.

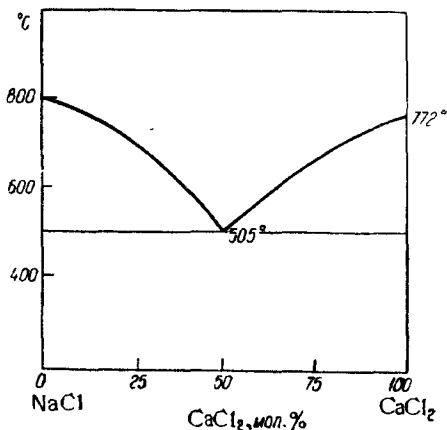


Рис. 137. Диаграмма плавкости системы NaCl—CaCl₂.

Растворимость натрия при 600° во всех трех электролитах невелика и выход по току при подходящих условиях может достигать 75%. Фтористый электролит имеет более высокую электропроводность, чем хлористый. Однако фтористые добавки расходуются в значительных количествах (около 120 кг на 1 т натрия), так как они, по-видимому, вступают во взаимодействие с материалами футеровки электролизера и графитовым анодом.

В свою очередь недостатком хлористого электролита является гигроскопичность CaCl₂, требующая предварительного обезвоживания его и способствующая образованию шлама в ванне. Однако более низкая температура электролиза в хлористых электролитах способствует повышению выхода по току и удлиняет срок службы материалов ванны.

Существенным является также поддержание постоянства состава электролита в процессе электролиза, что легче осуществить при хлористых добавках к NaCl.

Недостатком фтористого электролита является также необло-

димость поддерживать низкую анодную плотность тока из-за склонности фтористого электролита к анодным эффектам.

Вредными примесями в электролите при получении натрия из NaCl являются сульфаты и соли железа, приводящие к резкому снижению выхода по току. Особенно вредны присутствие влаги в электролите и образование окислов натрия вследствие окисления металла кислородом воздуха на поверхности плава. В электролизере в этом случае образуется много шлама, удаление которого — крайне тяжелая и неприятная операция. Кроме того, в шламе попадает часть натрия, что приводит к его потерям.

Графитовый анод, стойкий к сухому хлору, быстро разрушается в присутствии влаги и кислородных соединений натрия, особенно при повышенных температурах. Образующиеся при этом CO_2 и CO загрязняют анодный хлор и затрудняют его использование, тем более, что окись углерода может образовать с хлором фосген.

Поэтому следует тщательно обезвоживать электролит и загружать его в ванны расплавленным или хорошо подсушенным. Во избежание окисления натрия катодное пространство следует тщательно герметизировать и предупреждать всплывание натрия вне сборника.

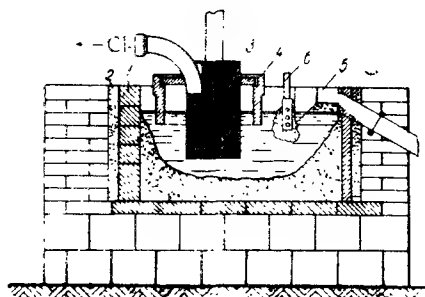
Конструкции электролизеров. Конструирование электролизера, исключающего возможность соприкосновения расплавленного натрия с выделяющимся одновременно хлором, представляет большие трудности. Особенности затруднения создает ограниченный выбор материалов для изготовления электролизеров. Натрий при температурах электролиза весьма подвижен и легко проникает в тончайшие поры и швы любой керамики. С другой стороны, влажный хлор при высоких температурах разрушает все металлические части аппаратуры.

При температуре около 300° можно без особых затруднений накапливать натрий на поверхности расплавленного едкого натра, так как натрий бывает достаточно хорошо защищен тонким слоем покрывающего его едкого натра от действия кислорода воздуха. При 600° такое накопление уже невозможно, так как металлический натрий быстро сгорает, если он не защищен самым тщательным образом от соприкосновения с кислородом или хлором.

Поэтому потребовались большие усилия в течение многих лет, пока удалось создать аппарат, годный для технического применения. Из большого количества предложенных ванн здесь рассматриваются лишь несколько наиболее интересных.

Первая заводская ванна для получения натрия электролизом расплавленной поваренной соли была сконструирована Даниелем (рис. 138). Она представляет собой прямоугольный ящик из кирпича, связанный железными скреплениями. Наружная часть корпуса ванны делается из обыкновенного красного кирпича, внутрен-

няя же часть 1 футеруется шамотным кирпичом с небольшим количеством швов. Промежутки 2 между наружной и внутренней кирпичными кладками шириной 5—6 см заполняют плотно набитой сухой поваренной солью. Этот промежуток является температурным швом, предохраняющим корпус ванны от растрескивания и возможного проникновения электролита к красному кирпичу. Анод 3 представляет собой несколько плит из твердого угля, опущенных в ванну и связанных сверху стержнями, через которые подводится ток. Высота плит чередуется таким образом, что получается своего рода «гребенка» и тем самым увеличивается анодная поверхность. Так как плотность тока на аноде равна около $0,1 \text{ а/см}^2$, то для ванны, рассчитанной на силу тока 3500—4000 а, нужна рабочая поверхность 3,5—4 м^2 .



Анод окружен шамотовой диафрагмой 4, погруженной нижней частью в электролит и образующей вокруг анода хлоросборную камеру, имеющую шамотную трубку для отвода хлора. Железный катод 5 имеет форму крышки. Наружная поверхность катода хорошо изолируется. Три стороны его защищены плотно прилегающими стенками электролизера. Катод работает только внутренними

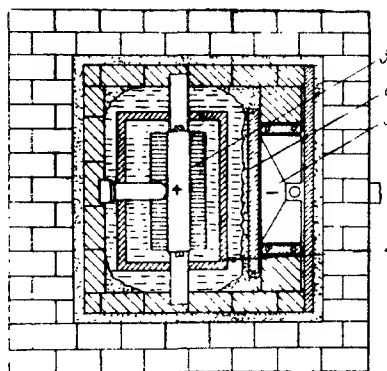


Рис. 138. Электролизер Даниэля:

1—огнеупорная кладка; 2—солевая набивка;
3—анод; 4—диафрагма; 5—катод; 6—съемная
плита.

стенками и имеет сливную трубу, по которой металлический натрий сливается в приемник. Стенка катода, обращенная к аноду, изолируется специальной охлаждаемой съемной плитой 6. Застывший слой электролита защищает плиту от быстрого разрушения под действием фтористого электролита. Такой же защитный слой застывшего электролита покрывает дно и внутренние стенки ванны.

Внутренняя футеровка ванны держится 6—8 месяцев, продолжительность службы анода 1—3 месяца. Ванна работает при 17—19 в и с 75% выходом по току. Катодная плотность тока 1,2—1,5 а/см^2 .

Расход энергии на 1 кг натрия, считая на постоянный и переменный ток, составляет около 24 квт-ч.

Наиболее совершенный аппарат для непосредственного получения натрия из поваренной соли—ванна Даунса. Эта ванна служит для электролиза поваренной соли с добавлением хлорида кальция. В ней имеются: 1) хорошее разделение анодного и катодного пространства во избежание попадания натрия на анод; 2) спе-

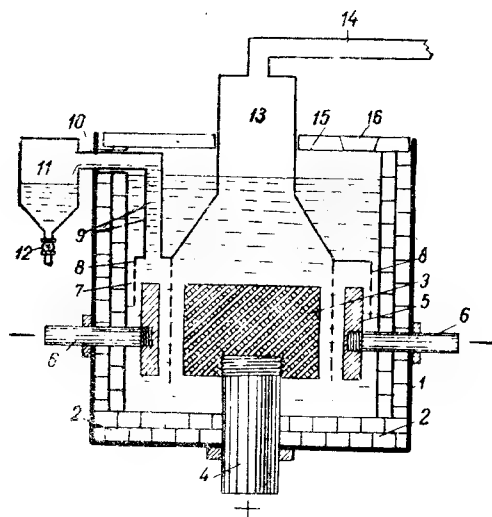


Рис. 139. Принципиальная схема электролиза-
ра Даунса:

1 — кожух; 2 — огнеупорный кирпич; 3 — анод; 4 — анодные токоподводы; 5 — газод; 6 — катодный токоподвод; 7 — сетка-диафрагма; 8 — газодный колпак; 9 — стояк; 10 — труба для слива натрия; 11 — сборник натрия; 12 — канал для слива натрия; 13 — хлоросборная камера; 14 — труба для отвода хлора; 15 — крышка; 16 — отверстие для загрузки соли.

ванны 1 железный и футерован изнутри огнеупорным кирпичом 2. Через стенки ванны вводятся железные катоды 5. Анод 3 из графита вводится через центр пода. Для охлаждения электродов имеются манжеты, которые окружают выступающие наружу концы электродов, что способствует хорошему уплотнению катодов застывшим электролитом. С колпака 8, нижняя кромка которого представляет собой немного наклонный сборный желоб, свешивается диафрагма-сетка 7, как и в ванне Кастнера.

Натрий выводится по трубе 10 в приемник 11, а хлор из пространства 13 отводится по трубе 14. Сборный желоб, колпак и отводящие трубы для хлора сделаны из железа, которое сухим хлором не разрушается.

Хлорид натрия вводится сверху в открытое плавильное пространство, причем образующаяся тонкая корка электролита слу-

жит теплоизоляцией. Поступающая в ванну соль предварительно просушивается на корке электролита. Корку время от времени пробивают, после чего соль проходит через слой электролита по наклонной поверхности колпака, хорошо при этом обезвоживаясь. Высокие плотности тока на электродах обеспечивают поддержание электролита в расплавленном состоянии и хорошую циркуляцию его.

Ванны Даунса целесообразно применять при большой силе тока, причем эксплуатация их проста и процесс легко регулируется. Расход энергии на 1 кг натрия равен 14–16 *квт-ч* при выходе по току 75% и напряжении на ванне 9,5–10,5 в. Эти ванны получили, по литературным данным, большое распространение и применяются в США и в ФРГ.

Так в ФРГ (Кнапзак) эксплуатируются электролизеры Даунса на 24 000 а (рис. 140). Суточная производительность одного аппарата 385 кг натрия и 590 кг хлора. Анод изготовлен из восьми графитовых блоков с внутренней полостью (для улучшения циркуляции электролита). Плотность тока на электродах около 1 *а/см²*, при этом напряжение на ванне около 6 в, выход по току 78%, а выход натрия 88 г на 1 *квт-ч*. Температура процесса 585–595°.

При нормальной работе концентрация хлора 94–98%. Электролит содержит 58–59% CaCl_2 и 42–41% NaCl . На 100 кг натрия расходуют 4 кг CaCl_2 и убыль его пополняют периодически в виде смеси из 90% CaCl_2 и 10% NaCl . Поваренную соль загружают непрерывно и контролируют по уровню электролита. Соль очищают от вредных примесей, в том числе и от сульфатов.

На смену диафрагмы затрачивают 2 часа и производят ее раз в 20 дней. Срок службы анода 300–400 дней, после чего требуется перемонтаж электролизера.

В США строят ванны такого типа на 50 000 а.

Технологический процесс. Производство натрия из поваренной соли состоит в основном из четырех операций: 1) подготовка электролита; 2) собственно электролиз; 3) рафинировка и разлива металла с укупоркой в тару и 4) использование хлора.

Схема технологического процесса представлена на рис. 141.

Новые ванны сначала хорошо высушиваются, затем в подогретые ванны заливают расплавленный электролит, подготовленный в специальных тигельных или подовых печах.

При электролизе хлорид натрия разлагается и содержание его в электролите уменьшается. Кроме поваренной соли, при электролизе расходуются в небольших количествах на побочные процессы и на замену отработанного электролита солевые добавки к NaCl , снижающие температуру плавления электролита. Фтористые соли теряются главным образом на реакции взаимодействия их с футеровкой ванны и влагой электролита. Хлорид кальция гигроскопичен и частично гидролизуетея теми небольшими при-

месями влаги, которые имеются в электролите и в воздухе, соприкасающемся с открытым электролитом.

Какие бы солевые добавки ни применялись, в том и другом случае образуется шлам, состав и количество которого зависят от

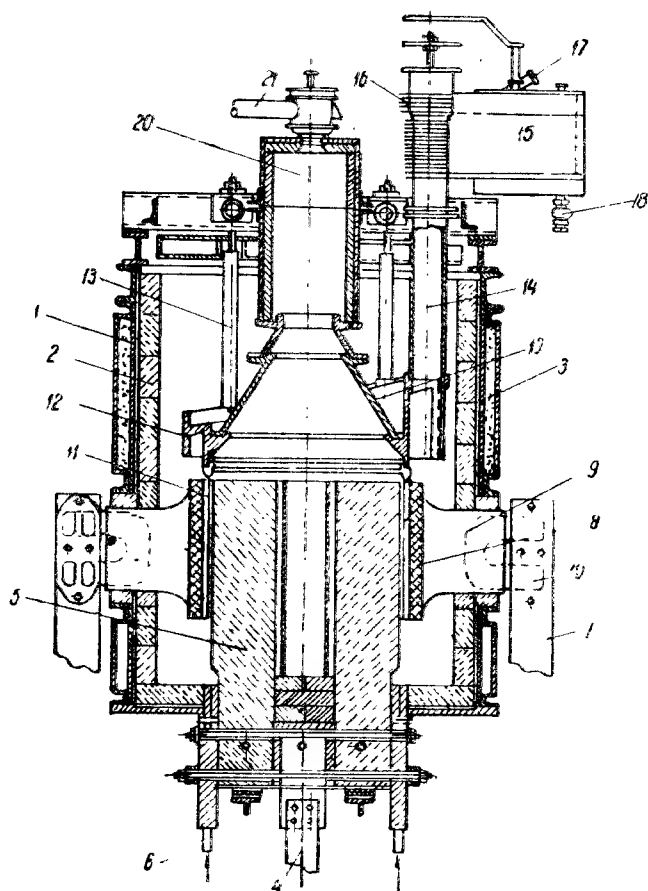


Рис. 140. Электролизер Д'уза на 24 000 а:

1—кожух; 2—футеровка; 3—съемная теплоизоляция; 4—анодная шина; 5—анод; 6—трубка для охлаждения анодного контакта; 7—катодные шины; 8—катод; 9—катодные штанги; 10—трубки для охлаждения катодного контакта; 11—сетка-диафрагма; 12—желоб для сбора натрия; 13—стяжки; 14—стойка; 15—сборник натрия; 16—охлаждающие ребра; 17—отверстие для чистки; 18—кран для слива натрия; 19—конусы; 20—хлороборная камера; 21—труба для отвода хлора.

характера побочных процессов. К последним относятся реакция взаимодействия с влагой и составными частями футеровки, а также окисление натрия и взаимодействие натрия и его окислов с примесями в электролите сульфатов, железа и т. п. Со шламом,

уделяемым время от времени из ванны, увлекается и часть электролита.

Следовательно, состав электролита может изменяться не только за счет разложения поваренной соли, но и за счет происходящих в ванне побочных процессов.

Для поддержания постоянства состава электролита в ванну необходимо периодически загружать рассчитанные количества хлорида натрия и солевых добавок. Эти добавки готовятся плавкой в подовых печах и применяются либо в виде так называемой тройной смеси $\text{NaCl} - \text{NaF} - \text{KCl}$, либо в виде смеси $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$.

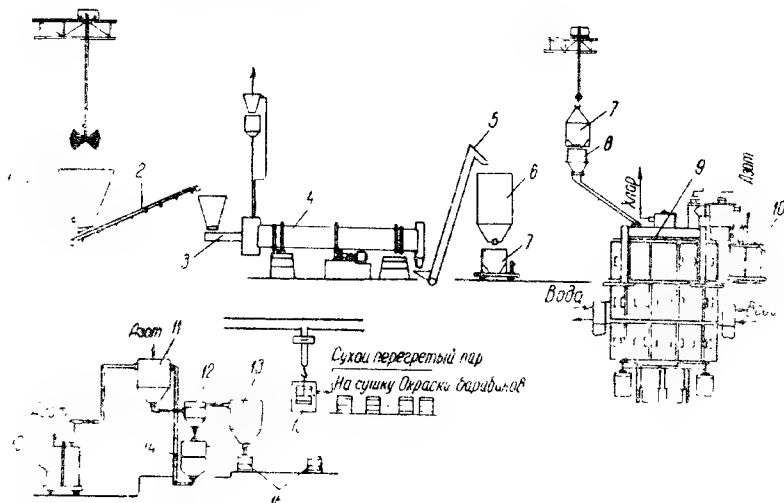


Рис. 141. Схема технологического процесса получения натрия из хлорида натрия: 1—бункер для сырой соли; 2—ленточный транспортер; 3—шнековый питатель; 4—барабанная сушилка; 5—элеватор; 6—бункер для сухой соли; 7—контейнер; 8—бункер электролизера; 9—электролизер; 10—миксер с нагнем; 11—бак для натрия-сырца; 12—рафинер; 13—бак для товарного натрия; 14—фильтр; 15—сушильная камера; 16—барабаны для упаковки натрия.

Хлорид натрия добавляется в ванну в виде твердой подсушенной и подогретой соли.

Металлический натрий, будучи в 2 с лишним раза легче электролита, всплывает на его поверхность над катодами и собирается в герметичном колоколе-сборнике, откуда стекает по трубе в приемники, содержащие немного минерального масла с высокой температурой кипения. Из приемников металл разливается в тару, а шлам рафинируется переплавкой.

Иногда весь металл переплавляется в печах под слоем масла для освобождения от захваченного электролита и имеющихся в нем примесей.

Укупорка тары такая же, как и при производстве натрия из каустика.

Хлор из ванны отсасывается по керамиковым трубам, охлаждается и, если нужно, высушивается в башнях при помощи концентрированной серной кислоты. Сухой охлажденный хлор поступает в другие цехи, где он используется для производства бертолетовой соли, белильной извести, хлорбензола и других продуктов содержащих хлор.

Глава XXXII

ПОЛУЧЕНИЕ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

§ 1. Общие сведения

Электролизом расплавленных соединений, как уже указывалось, могут быть получены многие металлы и сплавы. Однако промышленное значение электролиз расплавов имеет пока для получения алюминия, магния, натрия, лития, бериллия и кальция.

Для получения калия, бария, рубидия и цезия электролиз расплавленных солей оказывается практически неприменимым из-за высокой химической активности и большой растворимости этих металлов в расплавленных соединениях. Производство их невелико и осуществляется преимущественно термическим восстановлением соединений различными восстановителями: Na, CaC_2 , Al, Si, Fe—Si, Al—Si.

К металлам, получаемым преимущественно термическим восстановлением, относятся также тугоплавкие металлы—титан, цирконий и др. Однако их получение возможно и электролизом расплавленных соединений.

Наконец, электролизом расплавленных солей получают ныне ряд сплавов, главным образом применяя жидкий катод из металла, являющегося одним из компонентов сплава.

§ 2. Металлы I и II групп

Литий. В земной коре лития содержится $6,5 \cdot 10^{-3}$ вес. % (по А. П. Вишegradову, 1949 г.), т. е. больше, чем свинца, содержание которого равно $1,6 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Однако литий относится к числу весьма рассеянных элементов, а получение его связано со сложной и дорогой технологией переработки минералов—сподумена $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ и лепидолита $\text{KLiF}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, содержащих от 0,5 до 3,5% лития.

Плотность лития $0,534 \text{ г/см}^3$, температура плавления 186° , температура кипения 1400° . По химическим свойствам литий стоит ближе к щелочноземельным металлам.

До недавнего времени основное применение литий в виде металла имел для рафинирования и дегазации меди, никеля, при по-

лучении сплавов алюминия типа склерон; при производстве антифрикционных сплавов на свинцовой основе, наряду с натрием и кальцием. Большое значение в последнее время получил литий в производстве синтетического каучука, а также для получения гидрида LiAlH_4 как одного из самых эффективных восстановителей в процессах органической химии и др.

Электролитическое получение лития основано на электролизе расплавленной смеси равных по весу количеств хлоридов лития и калия при температуре $450\text{--}500^\circ$. Но так как в этом случае литий загрязнен калием (до 8%), то рекомендован и другой электролит—13% LiCl и 87% LiBr , имеющий температуру плавления около 520° .

Электролизер для получения лития состоит из ванны, футерованной керамикой, в которую сверху вводится графитовый или угольный анод, а снизу через дно ванны—стальной катод. Электродные пространства разделены керамиковой перегородкой-диафрагмой, подобной применяемым в магниевых ваннах.

Металлический литий всплывает на поверхность электролита в катодном пространстве и его периодически извлекают оттуда. Электролиз протекает спокойно с выходом по току около 75% и при напряжении 8—12 в. Расход электроэнергии составляет около 50 *квт-ч* на 1 кг лития.

Металл подвергают вторичной переплавке под слоем минерального масла и укупоривают в железные запаянные барабаны.

Основными недостатками электролитического способа получения лития являются: применение в качестве исходного сырья дорогих солей— LiCl и LiBr , высокий удельный расход энергии, загрязнение лития калием и натрием из исходных солей и переход в металл из футеровки примесей Si , Fe , Al , Mg и Ca .

В последнее время разрабатывают другие методы получения лития, в частности вакуумтермические. Сущность их заключается в том, что в вакуумных печах при $1000\text{--}1200^\circ$ проводят восстановление лития из LiCl , LiOH , LiF , Li_2CO_3 и даже из сподумнового концентрата, применяя в качестве восстановителя Ca , CaC_2 , Al , Si , Mg и сплавы Fe—Si , Si—Al . Однако во всех этих случаях получаемый литий требует в последующем рафинирования, в частности электролитического в дорогих солях лития—хлоридах и фторидах.

Наибольшего внимания заслуживает метод получения лития восстановлением его алюмината $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при помощи порошка алюминия при температуре около 1200° и остаточном давлении 0,1 мм рт. ст. Выход лития при этом составляет выше 90% металла высокой чистоты.

Представляет интерес электролитический метод получения сплава Li—Ca с содержанием последнего 70—60%. В этом случае электролит состоит из 60% LiCl и 40% CaCl_2 с температурой плавления около 500° . Электролиз ведется при $580\text{--}620^\circ$ в электро-

лизере из талькового камня с угольным анодом и железным катодом, опущенным в ванну сверху (катод соприкосновения). При плотности тока на аноде $1,0\text{--}1,6\text{ а/см}^2$ и начальной катодной плотности тока $50\text{--}55\text{ а/см}^2$ напряжение на ванне составляло $9\text{--}13\text{ в.}$ Выход по току $85\text{--}75\%$ и расход энергии $22\text{--}25\text{ кат-ч}$ на 1 кг сплава.

Калий, один из наиболее распространенных в природе элементов ($2,4\text{ вес. \%}$), получил, однако, сравнительно небольшое применение. Плотность калия $0,86\text{ г/см}^3$, температура плавления $63,6^\circ$, а температура кипения $762,2^\circ$.

По химическим свойствам калий близок к натрию, но имеет более высокую химическую активность. По этой причине получение калия представляет значительно большие трудности, чем натрия, и последний заменяет калий там, где применение их более или менее равноценно.

Основной областью применения калия является производство надперекиси калия KO_2 . В этом соединении, получающемся при окислении калия, содержится теоретически $33,8\%$ активного кислорода, тогда как при окислении натрия в обычных условиях получается перекись натрия Na_2O_2 , имеющая теоретически только $20,5\%$ активного кислорода.

Поэтому при изготовлении препаратов для регенерации воздуха закрытых помещений лучше применять KO_2 , а не Na_2O_2 .

Как уже указывалось, для получения калия в промышленности электролиз расплавленных солей не применяется.

Технология получения калия и сплавов его с натрием основана на реакциях замещения калия натрием в его соединениях KOH или KCl . При определенных условиях натрий вытесняет калий из гидроокиси калия:



В аппаратах обменного разложения сверху подают расплавленное едкое кали с температурой около 450° , а снизу—расплавленный металлический натрий. Реакция обратима, хотя и смещена преимущественно в сторону образования калия. Содержание натрия в калии можно регулировать количествами KOH и Na , подаваемыми в аппарат. Образующаяся смесь щелочей используется как химический продукт. Вследствие высокой стоимости едкого кали и металлического натрия стоимость калия значительно выше, чем натрия.

В последнее время едкое кали в реакции обменного разложения заменяют хлоридом калия, но более высокая температура плавления хлоридов, чем гидроокисей, увеличивает трудности процесса.

В связи с этим представляет интерес вакуумтермическое восстановление калия из его соединений, главным образом из хлорида калия алюминием, кремнием, карбидом кальция и т. п.

Наконец, заслуживает внимания недавно разработанный процесс отгонки калия из сплавов его со свинцом, получаемых при электролизе расплавленных солей калия с жидким свинцовым катодом.

Оба последних метода пока не нашли применения в промышленности.

Кальций. На протяжении многих лет делались попытки получить металлический кальций. Это объясняется большим распространением кальция в природе (3,6 вес. % в земной коре) и значительным количеством отходов при аммиачно-содовом процессе в виде хлористого кальция. Однако, несмотря на огромные, почти даровые, сырьевые источники, получение металлического кальция имеет до сих пор незначительный масштаб. Объясняется это, главным образом, отсутствием рентабельного метода получения кальция и высокой его стоимостью по сравнению с натрием, который во многих случаях может заменить кальций.

Плотность кальция $1,55 \text{ г/см}^3$, температура плавления 851° , температура кипения 1440° . По химическим свойствам кальций близок к натрию, отличаясь от последнего резко выраженными гетерными свойствами—способностью соединяться при нагревании на воздухе не только с кислородом, но и с азотом и водородом. Основное применение кальций имеет как восстановитель в химической и металлургической промышленности, а также как раскислитель для медных сплавов и специальных сталей. Заслуживает внимания применение кальция для получения гидрида CaH_2 , имеющего значение как восстановитель при получении тугоплавких металлов и в процессах органической химии. Гидрид кальция может быть также источником получения водорода в полевых условиях. Кальций может применяться также для извлечения висмута при рафинировании свинца, хотя для этой цели выгоднее получать непосредственно сплавы Ca—Pb электролизом хлоридов кальция и натрия с жидким свинцовым катодом.

Электролитическое получение кальция весьма сложно. Исходная соль—хлорид кальция имеет температуру плавления 774° . Кальций плавится при 851° . Поэтому прибегать к добавкам других солей для снижения температуры плавления CaCl_2 нет смысла. Но получающийся на катоде кальций хорошо растворим в расплаве с образованием субхлорида CaCl . Последний неустойчив, и на аноде вновь образуется CaCl_2 , что ведет к резкому снижению выхода по току.

Высокий выход по току удалось получить лишь применив оригинальный катод соприкосновения. Принцип действия такого катода поясняется на рис. 142. Железный стержень 1, охлаждаемый водой, нижним концом только прикасается к поверхности электролита 2. Выделяющийся на катоде кальций застывает на нем и по мере электролиза катод с застывшим кальцием медленно вытягивается из электролита. Таким образом, на катоде образуется

штанга затвердевшего кальция 3, защищенная от взаимодействия с кислородом и азотом воздуха корочкой застывшего электролита.

На погруженном в электролит графитовом аноде выделяется хлор, причем соотношение поверхностей электродов таково, что катодная плотность тока в десятки раз выше анодной. Это позволяет вести электролиз так, чтобы вблизи катода температура была несколько выше 850° , а в массе электролита и у анода ниже 800° .

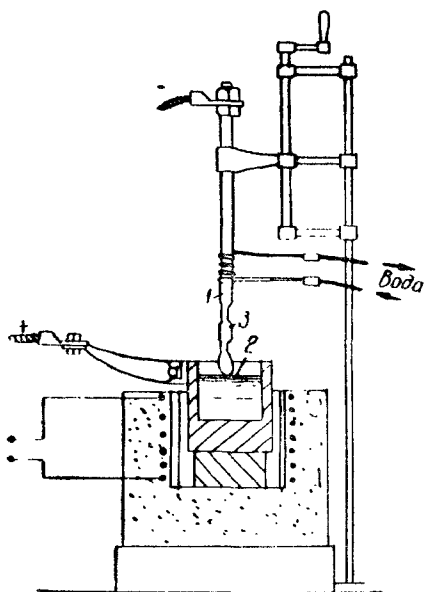


Рис. 142. Принцип действия катода соприкосновения:

1—железный стержень (катод); 2—поверхность электролита; 3—застывший кальций.

Растворимость кальция при этих условиях существенно понижается, и выход по току может достигнуть 80%. Но так как применяется высокая катодная плотность тока, напряжение на электролизере достигает 25—30 в и соответственно расход электроэнергии составляет 45—60 квт·ч на 1 кг Са. Это в 3—4 раза выше, чем для получения натрия.

Было предложено много конструкций электролизеров для получения кальция, однако во всех сохраняется принцип соприкасающегося катода. Советскими исследователями были установлены рациональные пути снижения расхода электроэнергии. Было доказано, что нет необходимости иметь очень высокую катодную плотность тока (50—100 и даже 250 а/см^2).

Можно успешно вести электролиз и при катодной плотности тока $12\text{—}15 \text{ а/см}^2$. Напряжение на ванне в этом случае может быть снижено до 15—17 в, а искусственное охлаждение электролизера становится излишним.

Показано также, что при больших силах тока и применении нескольких параллельно включенных катодов соприкосновения можно существенно снизить расходы на электроэнергию, рабочую силу и упростить процесс электролиза.

По достижении длины стержня кальция 500—700 мм электролиз останавливают, стержень обламывают, железный катод опускают на поверхность электролита и вновь начинают электролиз. Так как кальций в стержнях сильно загрязнен включениями электролита, то его еще раз переплавляют без доступа воздуха. Кальций-сырец загружают в железный стакан, который затем перево-

рачивают вверх дном и в этом положении выдерживают под расплавленным хлоридом кальция. Кальций расплавляется и собирается вверху у дна опрокинутого стакана; посторонние включения отстаиваются и отделяются.

Переплавленный кальций содержит около 99% Ca. Более чистый металл может быть получен перегонкой его в вакууме или в атмосфере аргона.

За последнее время усиленно разрабатывались вакуумтермические методы получения кальция из окиси кальция при помощи алюминия, силикокальция, силикоалюминия и ферросилиция и достигнуты существенные успехи в полупроизводственном масштабе.

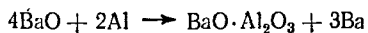
Разработан также метод производства кальция путем получения электролизом с жидким катодом меднокальциевого сплава и с последующей вакуумной отгонкой кальция из сплава.

Барий довольно широко распространен в природе, составляя 0,05 вес. % в земной коре. В природе встречается в виде солей, главным образом, витерита $BaCO_3$ и барита $BaSO_4$. Плотность бария $3,75 \text{ г/см}^3$, температура плавления 764° , температура кипения 1540° . На способность бария энергично реагировать с кислородом и азотом основано главное его применение в качестве гетера в производстве электровакуумных приборов. Так как барий является средством увеличения электронной эмиссии, то наряду с другими гетерами применяется в производстве электронных приборов также барий.

Вследствие высокой растворимости бария в его расплавленных солях, высокой температуры плавления последних, легкой окисляемости металла на воздухе и высокого электроотрицательного потенциала разряда ионов бария, получение его электролизом из расплавленных солей оказалось технически невозможным.

Барий может быть получен отгонкой из амальгамы бария. Однако примеси ртути в металле резко ухудшают его свойства, как гетера.

Барий получают восстановлением его окиси порошком алюминия при температуре выше 1000° и высоком вакууме:



Полученный при конденсации паров барий засасывается в медные трубки-изложницы, защищающие барий от окисления. Трубку с барием протягивают в тонкую биметаллическую проволоку. В таком виде барий сохраняется и применяется в производстве вакуумных приборов.

Возможно получение сплавов бария при электролизе расплавленного $BaCl_2$ с $NaCl$ или KCl на жидком свинцовом, цинковом или оловянном катоде с высоким выходом по току. Однако

отгонка бария из таких сплавов затруднена примесями щелочных металлов. Непосредственное применение подобных сплавов бария ограничено.

§ 3. Тугоплавкие металлы

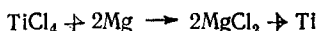
Попытки получать тугоплавкие металлы в чистом виде электролизом расплавленных солей известны давно. Особенностью подобного процесса является то, что на катоде выделяется металл в твердом виде, а не в расплавленном, как это имеет место для Al, Mg, Na и других легкоплавких металлов.

Но при высоких температурах получать при катодном осаждении твердый металл в компактном виде не удастся. В этом случае катодный осадок получается в виде раздробленного более или менее крупного порошка, иногда прилипающего к катоду в виде друзы кристаллов.

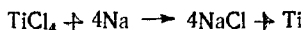
Извлечение порошкообразного металла из электролита требует отмывки католита (электролита) от металла чаще всего растворением в воде или слабой кислоте. Таким образом, появляется добавочная технологическая операция, связанная с некоторыми потерями металла. Поэтому ранее из тугоплавких металлов в чистом виде электролизом расплавленных солей получали лишь бериллий. Однако за последнее время стали получать электролизом и другие чистые тугоплавкие металлы—титан, цирконий, тантал, ниобий и др.

Для технического получения тугоплавких металлов разработаны или разрабатываются методы термического восстановления их из соединений при помощи Al, Mg, Na, Si, CaH₂, сплавов Al—Si, Si—Ca в вакууме или в атмосфере инертного газа.

Так, например, получение металлического титана основано на реакциях восстановления при 800—900°:



или



Очень чистые металлы рассматриваемой категории получают также термическим разложением их иодистых соединений.

Однако возможность получения тугоплавких металлов электролизом расплавленных солей не исчерпана и исследования в этом направлении продолжают. Как пример ниже рассмотрены электрохимические способы получения бериллия и титана.

Бериллий. В земной коре бериллия находится $6 \cdot 10^{-4}$ в.с. %, т. е. меньше, чем лития. Главным минералом, содержащим бериллий, является берилл—двойной силикат бериллия и алюминия состава: 14% BeO, 19% Al₂O₃, 67% SiO₂. В виде примесей сопутствуют соединения K, Na, Li, Ca, Fe и др.

В 1953 г. добыча бериллиевых концентратов составляла (без СССР) свыше 9 тыс. *т* в год, главным образом в Бразилии, Аргентине, Индии, Австралии, США.

Плотность бериллия $1,85 \text{ г/см}^3$, температура плавления около 1280° . Чистый бериллий имеет высокую твердость, однако, благодаря хрупкости, плохо поддается механической обработке.

Бериллий применяют в качестве раскислителя при литье металлов и модификатора при образовании специальных сплавов. Например, сплавы меди с небольшим содержанием бериллия (1—3%) наряду с высокой прочностью обладают высокой электропроводностью и большим сопротивлением усталости, что важно для пружин электрических приборов и автоматики.

Малая плотность, высокие прочность и температура плавления, стойкость против окисления позволяют использовать бериллий как один из лучших замедлителей и отражателей в высокотемпературных ядерных реакторах. Бериллиевые соли получают путем ряда сложных химических операций. По одному из способов размолотый берилл спекают с кремнефторидом натрия (Na_2SiF_6) с последующим выщелачиванием водой фторбериллата натрия. Из раствора последнего осаждают едкой щелочью гидроокись бериллия. Гидроокись бериллия затем обрабатывают плавиковой кислотой и переводят во фторокись, которая идет на электролиз.

По другому способу, берилл плавят в электрической печи, застывший плав разлагают серной кислотой и обрабатывают аммиаком для осаждения гидроокиси бериллия, которую сушат и нагревают в струе хлора в присутствии углерода. Полученный хлорид бериллия подвергают электролизу.

Наиболее чистый бериллий получается из его хлорида при электролизе смеси BeCl_2 с NaCl по 50 вес. % каждой соли и при $300\text{—}350^\circ$. Электролизер со сменным никелевым катодом позволяет проводить электролиз в две стадии. В первой стадии при низком напряжении на катоде осаждаются металлы, более электроположительные, чем бериллий. Затем катод сменяют, и на свежем катоде осаждают бериллий высокой чистоты. В отличие от описанных в литературе приемов, электролиз ведут непрерывно, с кратковременной остановкой для смены катода и корректирования состава электролита.

Катод с металлом отмывают водой от основной массы электролита. Затем порошок бериллия просеивают на сите с отверстием 2 мм и после ряда дополнительных отмывок мелкую фракцию порошка, более загрязненную примесями, подвергают рафинированию.

Разработан также способ отделения катодного бериллия от хлоридов непосредственной отгонкой их в вакуумной печи при $650\text{—}700^\circ$. Возогнанные хлориды и расплавленный электролит собираются в охлажденном никелевом приемнике, из которого они перегружаются в электролизер.

Более загрязненный бериллий получают термическим восстановлением BeF_2 (иногда с добавками фторида бария) сублимированным магнием в индукционных печах с графитовыми тиглями.

Бериллий, полученный электролизом хлорида или восстановлением фторида, переплавляют в вакууме (20 мм рт. ст.) и в атмосфере аргона.

Титан был открыт в конце XVIII в, однако металлический титан был получен только в 1910 г.—через 120 лет после его открытия—путем восстановления четыреххлористого титана натрием.

По содержанию в земной коре (0,6%) титан относится к довольно распространенным металлам. Он более распространен, чем медь, свинец, цинк. Большая рассеянность титана в земной коре и значительные трудности выделения из титановых руд обусловили малое его использование в качестве металла. Однако за последние 15—25 лет производство титана выросло до нескольких тысяч тонн в год, главным образом в США и Англии, и продолжает бурно расти.

Плотность титана $4,51 \text{ г/см}^3$, температура плавления $1660 \pm 10^\circ$, температура кипения около 3400° . По внешнему виду титан похож на сталь. Титан имеет переменную валентность, но основная валентность его равна 4. На воздухе при нормальной температуре компактный титан устойчив. При нагревании выше 400° он окисляется и растворяет азот и водород, отчего становится хрупким. Хрупкость металлу придают также примеси.

Разбавленная серная кислота, а также азотная любой концентрации на него действуют очень медленно, как и слабые растворы щелочей. Титан растворяется в соляной кислоте, концентрированной серной и плавиковой кислотах; устойчив против коррозии в морской воде.

В природе известно около 70 минералов титана, однако промышленное значение имеют главным образом ильменит (титанистый железняк), а также рутил (TiO_2).

До недавнего времени большую часть титановых минералов использовали главным образом для производства двуокиси титана, применяемой для изготовления титановых белил и для замены олова в производстве белой эмали.

Титан имеет высокую механическую прочность при малой плотности и устойчив против коррозии, поэтому может быть использован как конструкционный материал.

Свойства титана могут быть еще значительно улучшены легирующими добавками (Cr, Mn, Al, V, Mo, Si и др.).

Присадка титана в количестве 5—10% к меди и алюминию улучшает их физико-химические свойства. Титан широко применяется в твердых и жаропрочных сплавах, состоящих из карбида титана, карбида вольфрама и кобальта. Порошкообразный титан используют как поглотитель газов (гетер) в электровакуумной промышленности.

Для получения металлического титана из руды последнюю подвергают химико-технологической переработке для получения чистых TiO_2 или TiCl_4 .

Наиболее распространенным промышленным методом получения металлического титана является восстановление TiCl_4 при высокой температуре магнием или натрием по реакциям, приведенным выше. Однако магниевые и натриевые методы получения титана имеют крупные недостатки.

Во-первых, они требуют больших капиталовложений и расхода электроэнергии на производство металлов-восстановителей — магния или натрия. Во-вторых, периодичность процессов связана с большими затратами труда при малой производительности аппаратуры.

В связи с этим за последние годы много внимания уделяется получению титана электролизом расплавленных солей.

Наиболее удовлетворительные результаты получены при электролизе TiCl_4 в расплавах, состоящих из NaCl—KCl—MgCl_2 и $\text{NaCl—CaCl}_2\text{—BaCl}_2$. Четыреххлористый титан вводится в электролит в виде паров в определенных оптимальных количествах. При избытке TiCl_4 подаваемого в электролизер, на катоде образуются низшие хлориды титана; при недостатке TiCl_4 на катоде выделяется магний или натрий. Регулировать подачу TiCl_4 можно автоматически в зависимости от обратной э.д.с., измеряемой без прерывания тока специальными приборами. В электролизерах на силу тока до 10 000 а при 650—750° и плотности тока 1—3 а/см² получен выход по току до 75% при степени использования TiCl_4 до 90%. Анодный газ содержит до 92% хлора и выход его не менее 3 кг на 1 кг титана. Разработаны электролизеры непрерывного действия с вертикальным расположением электродов.

Титан может быть получен из TiO_2 электролизом в расплавленных электролитах, состоящих из KCl—NaF , NaCl—NaF , $\text{NaCl—KCl—K}_2\text{TiF}_6$ и $\text{NaCl—CaCl}_2\text{—BaCl}_2\text{—Na}_2\text{TiF}_6$ с выходом по току около 50%. Образующийся на катоде в атмосфере аргона осадок титана в виде довольно прочной кристаллической друзы периодически извлекают с катодом и отмывают от электролита, сушат, брикетируют, дегазируют и переплавляют.

Так как при получении титан загрязняется примесями (до 5%), то его часто подвергают электролитическому рафинированию в расплавленных электролитах в атмосфере аргона с применением «насыпных» (некомпактных) анодов. В этом случае удается получать титан с содержанием 99,8%, причем содержание железа и кремния снижается до следов.

§ 4. Получение сплавов с жидким катодом

Первые опыты по получению сплавов натрия электролизом расплавленного NaCl с катодом из расплавленных Pb , Sn , Zn или Cd производил Роджерс еще в 1894 г. В одной ячейке полу-

чался сплав Na—Pb , который перемещался во вторую ячейку, где служил анодом с растворением из сплава металлического натрия и выделением его на железном катоде. По извлечении натрия из сплава свинец вновь возвращался в первую ячейку на наложение.

По аналогичной схеме в конце XIX в. пытались получать магний электролизом расплавленного карналлита со свинцовым промежуточным электродом.

Однако на практике процессы оказались сложными, потери металла большими из-за обильного образования шлама, а передача расплавленных свинца и сплава из одного отделения ванны в другое слишком трудной. Практического развития этот метод производства Na или Mg не получил.

Однако интерес к электролитическому получению сплавов с жидким катодом не исчез потому, что выделение металлов на жидком катоде происходит с большим выходом по току и при меньшем напряжении, чем при обычном электролизе расплавленных солей с твердым «индифферентным» катодом. Естественное разделение (по плотностям) электродных продуктов уменьшает потери их, связанные с воссоединением, что должно обеспечить высокий выход по току. Отсутствие диафрагмы и возможность свести к минимуму расстояние между электродами должны приводить к снижению напряжения на ванне. В том же направлении действует деполяризация при выделении металла на жидком катоде.

Так, например, деполяризация при выделении Na или K на жидком свинце составляет величину около 0,52 в, а для Ca —даже 0,7 в.

Основное значение жидкий катод имеет при электролитическом получении двойных или тройных сплавов из щелочных или щелочноземельных металлов, с одной стороны, и из какого-либо цветного металла, с другой (например, Pb , Sn , Zn , Al , Cu и т. п.). Получаемые сплавы либо имеют самостоятельное значение (например, Be—Cu , Li—Cu), либо являются промежуточными для приготовления различных сплавов (например, безоловянистых баббитов из Ca—Pb и Na—Pb). Промежуточное значение имеют и сплавы, идущие затем на производство химических продуктов (например, тетраэтилсвинца из сплава Na—K—Pb или отгонки калия из сплава K—Pb).

Электролиз расплавов с жидким катодом предлагался для выделения многих других металлов и получения разнообразных сплавов, как например, Mg с Cu , Sn или Al ; Mn с Zn , Cu , Sn , Sb , Al ; Be с Al , Cu и т. п.

Ниже мы рассмотрим наиболее важное практическое применение жидкого катода при электролизе расплавленных соединений—получение тройного сплава Na—K—Pb .

Тройной сплав Na—K—Pb . В настоящее время натрий особенно широко применяется для производства антидетонатора—

тетраэтилсвинца (ТЭС). Получение последнего основано на реакции взаимодействия свинцово-натриевого сплава, содержащего небольшие добавки калия, с хлористым этилом:



Сплавы Na—Pb с содержанием 50 ат. % или 10 вес. % Na могут быть приготовлены прямым сплавлением компонентов. Сплавление производится под флюсом, содержащим KCl, и поэтому небольшие (~1 вес. %) количества калия, вытесняемого натрием из расплавленного KCl, попадают в сплав Na—Pb.

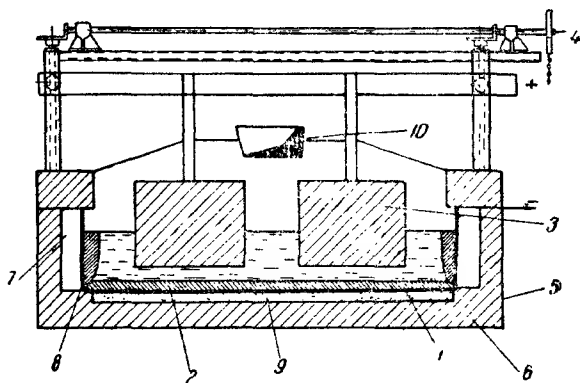


Рис. 143. Схема электролизера на 12 000 а для получения тройного сплава Na—K—Pb:

1—железное корыто; 2—расплавленный свинец; 3—анод; 4—подъемный механизм; 5—кожух; 6—футеровка; 7—воздушный канал; 8—гарниссаж; 9—содовая подсыпка; 10—бортовой отсос.

Однако непосредственное получение сплава Na—K—Pb электролизом расплавленных солей, в особенности поваренной соли, весьма интересно.

Для приготовления на жидком свинцовом катоде сплава с 10 вес. % Na и 1 вес. % K необходим электролит с содержанием (в вес. %) 50% NaCl и 50% KCl или 45% NaCl, 45% KCl и 10% NaF. При катодной плотности тока, равной 0,5—1,0 а/см², и температуре около 650—700° возможно получить выход по току 70—80%. Добавка фторида натрия к смеси хлоридов натрия и калия не играет специфической роли, но способствует снижению температуры процесса, что важно с точки зрения стойкости анодных и футеровочных материалов.

Исходные соли должны быть технически чистыми и не содержать больших количеств примесей сульфатов кальция, магния, бария, влаги и железа.

Электролитическое получение тройного сплава возможно в электролизере, схема которого представлена на рис. 143. Железное

сварное или литое корыто 1 служит сосудом для расплавленного свинца-катода. Корыто устанавливают в футеровке из шамотного кирпича с прослойкой на дне ее сухой соды. В вертикальных стенках футеровки имеются воздушные каналы для охлаждения вертикальных стенок корыта и образования на внутренних стенках его слоя застывшего электролита (гарниссажа). Огнеупорная теплоизолирующая футеровка окружена снаружи стальным кожухом. Над расплавленным свинцом находится расплавленный электролит, в который в две линии погружены графитовые или угольные аноды 3. Аноды подвешены на специальной раме, несущей сборную анодную шину с подъемным механизмом 4. Для получения хлора аноды должны иметь герметичную камеру (одну или несколько).

При электролизе по мере насыщения свинца необходимым количеством щелочных металлов, тройной сплав извлекают (не полностью) из ванны с помощью вакуум-ковша, а в ванну загружают свежую порцию свинца в чушках.

Состав электролита поддерживают в допустимых пределах компонентов периодической добавкой солей, заранее приготавливаемых переплавкой в пламенной печи.

Выход по току не превышает 47—65% при напряжении 8—11 в и силе тока 6000—6500 а. Снижение выхода по току объясняется главным образом образованием на катоде шлама, требующего периодического удаления его.

Проблемой оказалась герметизация анодного пространства. Фактически ванны работают открытыми и, во избежание отравления атмосферы цеха хлором, переведены на содовый электролит состава: 30—40% Na_2CO_3 , 25—30% KCl и 30—40% NaCl . Анодный процесс в этом случае сводится к разряду ионов CO_3^{2-} , образованию кислорода и CO_2 .

Промышленные электролизеры на 10 000—12 000 а работают на содовом электролите с выходом по току ~60%. При катодной плотности тока около 0,3 а/см² и анодной—около 1 а/см² напряжение на ванне равно 6,5—7,0 в, а расход электроэнергии составляет 1600—1700 квт·ч на 1 т тройного сплава (считая на общий вес сплава, содержащего около 90% Pb и около 10% щелочных металлов).

Глава XXXIII

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРА

Фтор является одним из самых химически активных элементов. Поэтому долгое время после его открытия не удавалось получить элементарный фтор в заметных количествах. При нормальных условиях фтор представляет собой двухатомный газ, обладающий

большим сродством ко многим веществам и являющийся сильнейшим окислителем.

Впервые элементарный фтор был получен в 1886 г. Муассаном электролизом жидкого фтористого водорода, по-видимому содержащего примеси влаги и KF. Высокая токсичность фтора долгое время заставляла относиться к использованию его с большой осторожностью, тем более, что и источник фтора—фтористый водород—представляет собой существенную опасность в обращении с ним.

В больших количествах фтор стали получать только в последнее время, когда появились крупные потребители фтора для получения различных фторопроизводных.

Стандартный потенциал разряда иона фтора при 25° равен 2,85 в. Поэтому получение фтора возможно лишь в отсутствие всех других анионов.

Элементарный фтор в настоящее время получают электролизом безводной HF из расплавленного электролита, содержащего в качестве электропроводящей добавки KF.

На рис. 144 представлена диаграмма состояния системы фторид калия—фтористый водород.

На рис. 144 пунктирные кривые указывают на давление паров HF при соответствующих составах электролита и температуре их плавления. Нижняя пунктирная кривая отвечает давлению паров HF, равному 50 мм рт. ст., средняя—100 мм рт. ст. и верхняя—250 мм рт. ст. С целью наименьшего загрязнения анодного газа фтористым водородом и уменьшения потерь последнего наиболее рациональными составами электролитов являются KF·HF (около 25% HF) и KF·2HF (около 40% HF). В первом случае электролиз возможен при температуре около 250°, а во втором—около 100°. Процесс электролиза сводится к разложению HF и выделению на аноде фтора, а на катоде водорода.

Ввиду высокого химического сродства фтора к водороду, выделяющиеся на электродах газы необходимо тщательно разделять при помощи диафрагмы или колокола.

Безводный HF тока не проводит. С ростом содержания KF и с повышением температуры удельная электропроводность системы KF—HF возрастает, составляя для бифторида KF·HF

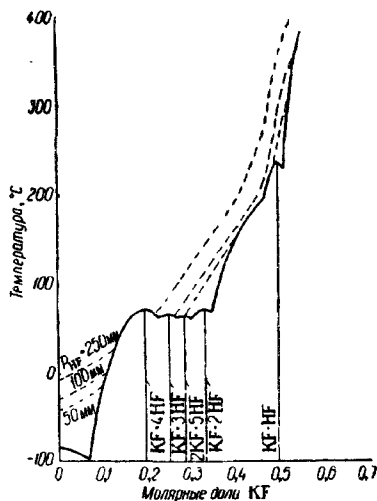


Рис. 144. Диаграмма плавкости системы KF—HF.

при 250° и для $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ при 100° величину около $0,02 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При разработке технологии получения фтора оказалось сложным подобрать химически стойкие материалы для электролизера и, особенно, для анодов; готовить чистый безводный фтористый водород, необходимый для подпитки электролита по мере разложения в нем HF при электролизе; выработать и соблюдать строго технологический режим электролиза.

В первый период развития промышленного получения фтора в качестве электролита применяли бифторид калия $\text{KF} \cdot \text{HF}$, а электролиз вели при 250° . В этом случае оказались пригодными для корпуса электролизера, катодов и диафрагм красная медь и магниевые сплавы, а для катода красная медь и железо. Единственно устойчивыми анодами являются графитовые.

Железо оказывается достаточно химически стойким к сухим фтору и фтористому водороду при температурах ниже 150° . Поэтому отвод анодного газа возможен по железным трубопроводам.

Для пуска электролизера и сохранения электролита в расплавленном состоянии необходим внешний подогрев и поддержание постоянного состава электролита около 25% HF периодической или непрерывной подачей его в электролит.

При плотностях тока на электродах около $0,08 \text{ а/см}^2$ и напряжении 10—12 в выход по току достигает 80%.

В последнее время за границей стали применять более кислый и легкоплавкий электролит, состоящий из 40 вес. % HF и 60 вес. % KF . В этом случае электролиз возможен при температуре около 100° .

В отношении давления паров HF и электропроводности электролита оба состава практически равноценны. При работе на втором составе отпадает внешний обогрев электролизеров. Для изготовления корпуса ванны, диафрагм и катодов можно применить железо (Ст. 3). В этих условиях трудно подобрать материал для анодов, так как графит в данном случае не стоек, никель — растворим. Достаточно стойким оказался специальный сорт неграфитированных угольных электродов.

Технологические показатели процесса получения фтора электролизом сплава типа $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ при 100° являются близкими к таковым для электролиза бифторида $\text{KF} \cdot \text{HF}$ при 250° . Следует лишь отметить, что диапазон возможного колебания содержания HF в более кислом электролите возрастает почти в 2 раза, как это видно из диаграммы состояния системы $\text{HF} - \text{KF}$. Это облегчает соблюдение требуемого технологического режима электролиза в отношении температуры.

При электролизе, в том и другом электролите, возникает иногда анодный эффект, для борьбы с которым рекомендуется иметь невысокую анодную плотность тока и добавлять в электролит фторид лития в количестве около 2% от веса электролита.

В электролите недопустимы заметные количества примесей: азота, сульфатов, хлоридов и силикатов. В их присутствии выход по току резко снижается.

Из литературных данных известно много различных конструкций электролизеров для получения фтора. Одним из наиболее удобных является электролизер с диафрагмой, с параллельно расположенными вертикальными электродами (рис. 145). Ванна

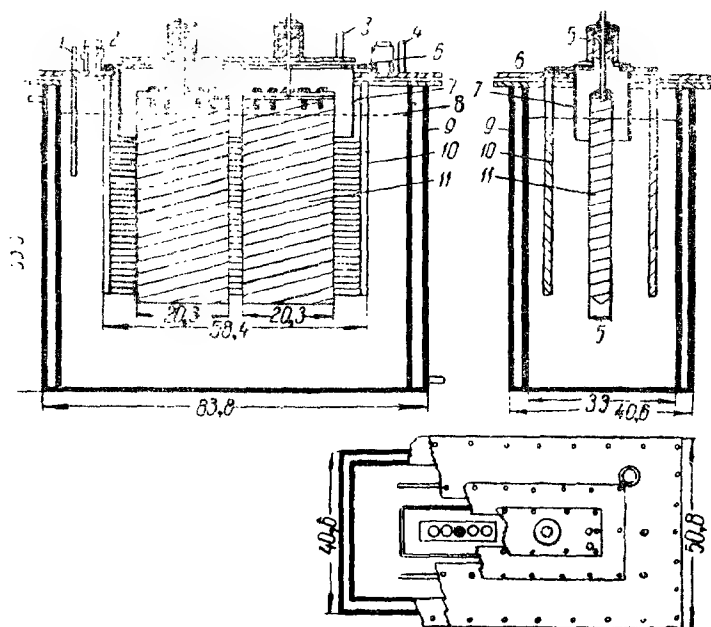


Рис. 145. Электролизер с диафрагмой для получения фтора:

- ввод фтористого водорода; 2—предохранительный клапан; 3—вывод фтора; 4—
- вывод водорода; 5—изолятор анода; 6—изоляционная прокладка; 7—диафрагма;
- уровень электролита; 9—паро-водяная рубашка; 10—подвесные катоды; 11—
- угольные аноды. (Размеры даны в сантиметрах).

закрывается сверху крышкой, изолированной от корпуса и имеющей в центре прямоугольное отверстие, через которое проходит вторая крышка, с приваренной к ней диафрагмой 7 и также установленной на изолирующей прокладке 6. К диафрагме прикреплена сетка (на рисунке не показана). Через вторую крышку проходит анодный токопровод, имеющий также изолятор 5 из тефлона или другого материала. Все детали электролизера, кроме анода, изготавливаются из стали. Аноды угольные, иногда импрегнированные медью.

При сборке и работе электролизера рекомендуется обращать внимание на хороший электрический контакт между анодом и медным проводником, с которым он соединен. Расположение като-

дов должно быть такое, чтобы поверхность анодов была предельно использована. Расстояние между электродами должно обеспечить надежное разделение фтора и водорода. Оно достигает 3 см или меньше. Для удобства ремонта электролизера или замены какой-либо части его должна быть обеспечена возможность легкого извлечения анодного комплекта без повреждения остальных частей ванны.

Электролизер помещается в изолированную кабину и снабжается приборами для: а) измерения температуры; б) определения уровня расплава; в) подачи автоматического сигнала в случае анодного эффекта или короткого замыкания; г) измерения силы тока и напряжения на ванне; д) указания разности давлений фтора и водорода. Все приборы вынесены в специальный коридор управления. Аппаратчику необходимо иметь принадлежности для устранения возникающих неполадок, защитные очки и одежду.

В США во время войны были построены ванны на 2000 а, а в Германии до 3000 а. Имеются электролизеры, работающие на силе тока 5000—6000 а.

Получаемый из электролизеров анодный газ содержит от 5 до 15% HF (в зависимости от температуры и кислотности), от 0,5 до 1% кислорода, около 1% инертных газов, а также следы монооксида фтора. Кроме того, фтор и водород захватывают брызги электролита, который загрязняет трубопроводы. Очистку фтора от HF осуществляют в два приема. Сначала газ охлаждают до -70° для конденсации HF , а затем оставшееся его количество поглощают твердым фторидом натрия, с которым HF образует кислую соль. При нагревании кислая соль разлагается и регенерированный HF вместе с конденсированным HF при -70° возвращается в электролизеры. Таким путем может быть получен газ с содержанием 98—98,5% F_2 , до 0,5% O_2 и около 1% примесей инертных газов.

Более чистый фтор может быть получен фракционированной перегонкой.

ЛИТЕРАТУРА К ЧАСТИ III

Абрамов Г. А., Ветюков М. М., Гупало И. П., Костюков А. А., Ложкин Л. П., Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Металлургиздат, 1953.

Алабышев А. Ф., Грачев К. Я., Зарецкий С. А., Лантратов М. Ф., Натрий и калий, Госхимиздат, 1959.

Антипин П. Ф., Алабышев А. Ф., Артамонов Б. П., Барзаковский В. П., Белозерский Н. А., Электрохимия расплавленных солей, ч. I (теоретическая), ОНТИ, 1937.

Баймаков Ю. В., Электролиз в металлургии, т. II, Металлургиздат, 1944.

Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А., Физическая химия расплавленных солей, Металлургиздат, 1957.

Беляев А. И., Металлургия легких металлов, Металлургиздат, 1944.

Беляев А. И., Рапопорт М. Б., Фирсанова Л. А., Электрометаллургия алюминия, Металлургиздат, 1953.

Беляев А. И., Фирсанова Л. А., Одновалентный алюминий, Металлургиздат, 1959.

Гуськов В. М., Производство магния, ОПТИ, 1938.

Гуськов В. М., Электролитическое рафинирование алюминия, Металлургиздат, 1945.

Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф., Электрохимия расплавленных солей, Металлургиздат, 1960.

Машовец В. П., Электрометаллургия алюминия, ч. I, История и теория кризисно-глиноземного процесса, Металлургиздат, 1938.

Мазель В. А., Производство глинозема, Металлургиздат, 1955.

Мессерсон Г. А., Зеликман А. П., Металлургия редких металлов, Металлургиздат, 1955.

Остроушко Ю. И. и др., Литий, его химия и технология, Атомиздат, 1960.

Силина Г. Ф., Зарембо Ю. И., Бертина Л. Э., Бериллий, химическая технология и металлургия, Атомиздат, 1960.

Стрелец Х. Л., Гайц А. Ю., Гуляницкий В. С., Металлургия магния, Металлургиздат, 1960.

Сунков А. И., Троицкий И. А., Эйдензон М. А., Металлургия легких металлов, Металлургиздат, 1957.

Федотьев П. П., Электролиз в металлургии, вып. II, Электролиз расплавленных веществ, Госхимиздат, 1934.

Фтор и его соединения, т. I, под редакцией Дж. Саймонса, ИЛ, 1953.

Хомяков В. Г., Машовец В. П., Кузьмин Л. Л., Технология электрохимических производств, Госхимиздат, 1949.

Чалых Е. Ф., Производство электродов, Металлургиздат, 1954.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Глава XXXIV

ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДЫ

ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

§ 1. Общие сведения

Большие количества водорода применяются как сырье для ряда важных процессов химической промышленности: синтеза аммиака и метанола, гидрогенизации жиров, производства бензина из угля и др. В металлургии водород используют для селективного автоклавного восстановления цветных металлов из аммиачных растворов и для восстановления руд. Кроме того, водород применяют для создания необходимой атмосферы в печах, для резки и сварки металлов, в качестве охлаждающего реагента в мощных генераторах электрического тока и т. д.

Промышленные способы получения водорода подразделяются на физические, химические и электрохимические.

Физические методы основаны на фракционном выделении водорода из содержащей водород газовой смеси путем изменения физического состояния смеси (например, метод глубокого охлаждения коксового газа с конденсацией всех компонентов кроме водорода).

Химические методы основаны на термическом разложении углеводородов или на процессах конверсии углеводородов и окиси углерода (например: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) и на восстановлении паров воды (например: $4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$).

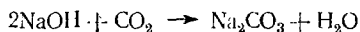
Электрохимический способ получения водорода основан на электролитическом разложении воды. Этот метод имеет преимущество перед химическими методами там, где по условиям технологии требуется газ высокой чистоты, либо при наличии дешевой

электроэнергии. В тех же районах, где нет больших количеств электроэнергии и не требуется газ высокой чистоты, но есть дешевое топливо экономически более выгодны химические способы. Малые количества водорода, требуемые постоянно или периодически, целесообразно во всех случаях получать электролизом, как наиболее простым из известных способов.

§ 2. Выбор электролита и конструкционных материалов

При электролизе чистой воды на катоде выделяется водород, а на аноде—кислород. Однако удельная электропроводность чистой воды столь незначительна ($0,04 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 18°), что ее электролиз будет сопровождаться огромным расходом энергии. Следовательно, для практических целей в воду необходимо ввести электропроводящую добавку—кислоту, соль или щелочь. Наиболее целесообразно использовать добавки: едкий натр или едкое кали, серную кислоту и сульфаты некоторых щелочных металлов. По электропроводности щелочи и кислоты имеют преимущество перед солями, так как ионы гидроксила и особенно водорода обладают резко повышенной ионной электропроводностью по сравнению со всеми другими ионами. Так, ионная электропроводность при бесконечном разбавлении H^+ при 25° составляет $349 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, OH^- —198, K^+ —73,5, Na^+ —50,1, $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ —79,8 и HCO_3^- —44,5. Поэтому там, где ведут электролиз специально для получения водорода и кислорода, растворами солей в качестве электролита не пользуются. Из сопоставления этих данных следует, что электропроводность H_2SO_4 выше, чем KOH или NaOH (рис. 146). Однако щелочи менее агрессивны чем кислоты. Железо, обычные стали и металлы группы железа являются вполне стойкими конструктивными материалами в щелочной среде, в то время как для кислой среды приходится подбирать дорогие высоколегированные стали и специальные сплавы или такие металлы как свинец, обладающий высоким перенапряжением выделения на нем водорода. Поэтому в промышленности для электролиза воды применяют исключительно щелочные электролиты.

К недостаткам щелочных электролитов относится снижение их электропроводности со временем, связанное с превращением гидроокиси в карбонат под действием CO_2 воздуха:



Как видно из рис. 146, удельная электропроводность растворов соды примерно в 4 раза меньше, чем удельная электропроводность растворов NaOH .

К материалам для электродов предъявляется еще одно требование—перенапряжение выделения водорода и кислорода на них должно быть по возможности мало. Как видно из рис. 147, наилуч-

шим катодным материалом является платинированная платина. Однако из-за высокой стоимости и нестойкости губчатого слоя платину в качестве электродного материала применять нельзя

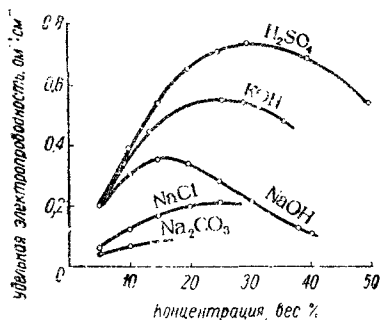


Рис. 146. Зависимость удельной электропроводности растворов некоторых соединений от концентрации при 15°.

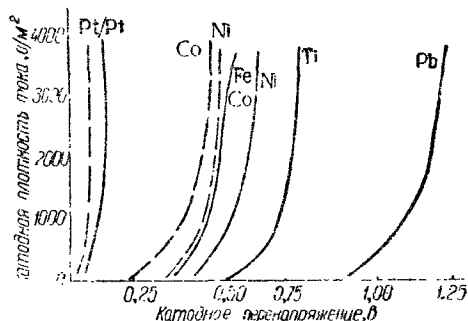


Рис. 147. Поляризационные кривые выделения водорода на некоторых металлах из раствора NaOH (16 вес. %), по данным М. Д. Жмудина и В. В. Стендера и Пфайфедера:
— при 25°; — — — при 80°.

Металлы группы железа, устойчивые в щелочах, обладают и невысоким перенапряжением. Перенапряжение на железе и кобальте на несколько десятков милливольт меньше, чем на никеле.

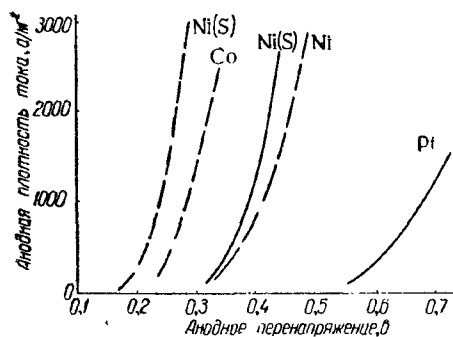


Рис. 148. Поляризационные кривые выделения кислорода на некоторых металлах из раствора NaOH (16 вес. %) (Ni(S) — содержащее серу никелевое покрытие):
— при 25°; — — — при 80°.

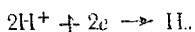
Другие металлы характеризуются более высокими значениями перенапряжения на них водорода и на практике не применяются.

На рис. 148 приведены анодные поляризационные кривые выделения кислорода из щелочного раствора, из которых следует, что на металлах группы железа перенапряжение выделения кислорода также невелико. Следовательно, эта группа металлов вполне пригодна в качестве материалов не только для катодов, но и анодов.

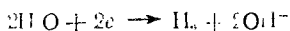
§ 3. Катодные процессы

Если в кислых растворах выделение водорода на катоде происходит за счет непосредственного разряда ионов водорода, то в щелочных растворах механизм катодной реакции иной. В щелоч-

ных растворах концентрация ионов водорода ничтожна. Вследствие этого реакция



требует большой величины перенапряжения и становится энергетически менее выгодной, чем реакция выделения водорода за счет присоединения электрона к молекуле воды:



Зависимость скорости этой реакции (силы тока i) от перенапряжения ($\Delta\varphi < 0$), согласно теории замедленного разряда, выражается уравнением:

$$\Delta\varphi = a - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Из этого уравнения следует, что при прочих равных условиях перенапряжение пропорционально константе a , зависящей от материала электрода. Влияние материала электрода уже было рассмотрено выше. Здесь необходимо отметить следующее. Константа a по физическому смыслу есть перенапряжение при $a_{\text{OH}^-} = 1$, и плотности тока, равной единице (1 а/см^2). Но плотность тока мы относим к единице видимой поверхности электрода (кажущаяся плотность тока), а в формулу входит истинная плотность тока. Следовательно, качество поверхности должно существенно сказываться на величине перенапряжения. Если поверхность имеет развитый рельеф, то каждой единице кажущейся поверхности будет соответствовать значительно большая истинная поверхность и при той же кажущейся плотности тока истинная плотность тока будет в соответствующее число раз меньше.

Существует несколько способов получения высокоразвитой поверхности катодов. Увеличить истинную поверхность можно пескоструйной или наждачной обработкой. Так, например, обработка поверхности стального катода струей песка снижает перенапряжение выделения водорода при $D_{\text{к}} = 1000 \text{ а/м}^2$ и температуре $60\text{--}80^\circ$ на $0,2 \text{ в}$.

Вторым способом увеличения истинной поверхности является гальваническое осаждение на электроды металлов в виде губки. Этим удастся снизить перенапряжение примерно на $0,3\text{--}0,4 \text{ в}$. Впрочем, катоды электролизных ванн спустя некоторое время работы самопроизвольно покрываются слоем губчатого железа, осаждаемого током в процессе электролиза, так как вследствие коррозии аппаратуры в растворе появляются ионы железа, хотя и в очень малых количествах. Было предложено также гальванически покрывать катоды никелем, причем вести электролиз из раствора с добавкой роданистой соли. При этом в катодном осадке оказывается до 20% серы, которая затем, выщелачиваясь в раствор, создает высокоразвитую поверхность электрода. Перена-

пряжение выделения водорода в результате этого может быть снижено в условиях опытов на 0,3—0,4 в.

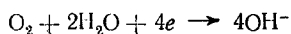
Имеется ряд предложений наносить на поверхность катода гальваническим путем сплавы, на которых перенапряжение выделения водорода ниже, чем на железном катоде, однако эти предложения пока не получили широкого применения, главным образом из-за нестабильности получающихся результатов.

Перенапряжение далее логарифмически зависит от плотности тока, т. е. с ростом плотности тока оно сперва растет быстро, а затем все медленнее и медленнее. Следовательно, рост напряжения на ванне с увеличением плотности тока в области малых плотностей тока будет большим, чем в области больших плотностей тока. С возрастанием щелочности среды перенапряжение в щелочных растворах снижается примерно на 60—70 мв при увеличении рН на единицу.

И, наконец, на величину перенапряжения можно влиять путем изменения строения двойного электрического слоя добавкой в электролит поверхностно-активных веществ. В отличие от кислых растворов, в щелочных адсорбция поверхностно-активных катионов снижает перенапряжение, а адсорбция анионов повышает его.

Повышение температуры снижает перенапряжение и увеличивает скорость электродной реакции. В реальных условиях возрастание температуры на 1° снижает перенапряжение примерно на 2—3 мв.

В щелочном электролите для получения водорода нет катионов, которые могли бы разряжаться на катоде и приводить к появлению других электродных реакций, кроме реакции образования газообразного водорода. Единственной побочной реакцией, которая может протекать на катоде, является реакция электровосстановления растворенного кислорода:



Эта реакция протекает при значительно более положительных потенциалах чем реакция катодного образования водорода. Однако ее скорость ограничивается малой растворимостью кислорода в щелочных растворах особенно при высоких температурах. На нее обычно тратятся всего лишь доли процента тока. Поэтому естественно, что электролизные ванны всегда работают с очень высокими катодными выходами по току (порядка 97—98% с учетом утечек тока).

§ 4. Анодные процессы

Процесс выделения кислорода на аноде сопровождается окислением материала анода. Поэтому при длительном электролизе разряд анионов идет не на металле, а на окисленной поверхности электрода. На величину перенапряжения выделения кислорода

казывает влияние природа поверхностных окислов и прочность связи кислород—металл. С течением времени перенапряжение выделения кислорода несколько повышается пока не достигнет через длительный промежуток времени постоянного значения. Поэтому величина анодного потенциала в промышленной, длительно работающей ванне, более положительна, чем та, которую определяют в лабораторных условиях. По данным Я. И. Турьяна, эта разница для промышленных плотностей тока составляет 0,15—0,18 в.

Анодные поляризационные кривые, приведенные на рис. 148, показывают, что между перенапряжением при выделении кислорода и водорода нет параллелизма. Так, например, выделение водорода на платинированной платине сопровождается очень небольшим перенапряжением, а выделение кислорода, наоборот, происходит при большом перенапряжении. Что касается металлов группы железа, то на них перенапряжение невелико.

Побочные реакции на аноде отсутствуют.

§ 5. Электролит, электроды, диафрагмы

Для выбора оптимальной концентрации щелочи необходимо знать зависимость удельной электропроводности растворов от концентрации при различных температурах. Кривые, выражающие эту зависимость, при всех температурах проходят через максимум (рис. 149 и 150). С повышением температуры максимумы

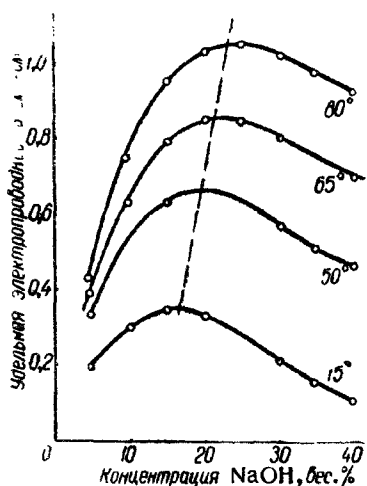


Рис. 149. Зависимость удельной электропроводности растворов NaOH от концентрации при различных температурах.

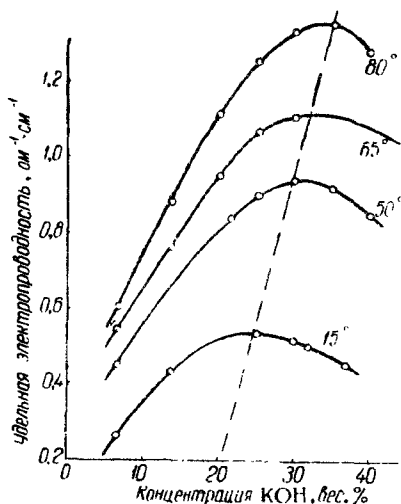


Рис. 150. Зависимость удельной электропроводности растворов KOH от концентрации при различных температурах.

сдвигаются в сторону больших концентраций щелочи. При 65°, близкой к температуре электролита в промышленных ваннах, максимальной электропроводностью обладают 21% раствор NaOH и соответственно 32% раствор KOH. Однако применяют 16—18% растворы NaOH и 25—29% растворы KOH. Этим, не снижая существенно удельную электропроводность растворов, уменьшают расход щелочи на приготовление электролита и восполнение потерь, а также достигают некоторого снижения агрессивности среды, ибо в концентрированных растворах щелочей коррозия хотя и невелика, но все же более заметна.

Максимальная электропроводность растворов KOH больше, чем NaOH, но стоимость NaOH меньше. Поэтому как KOH, так и NaOH одинаково могут быть использованы в электролизных ваннах.

Падение напряжения E в электролите рассчитывают по формуле

$$E = iR = i\rho \frac{l}{S}$$

где i —сила тока, проходящего между двумя электродами;

ρ —удельное электросопротивление электролита (с учетом газонаполнения);

l —расстояние между электродами;

S —сечение электролита между электродами.

Газонаполнение учитывают введением в формулу коэффициента K , который показывает во сколько раз удельное сопротивление электролита с газовыми пузырьками ρ больше, чем удельное сопротивление электролита без газовых пузырьков ρ_0 :

$$K = \frac{\rho}{\rho_0}$$

Таким образом, с учетом газонаполнения получим:

$$E = iK\rho_0 \frac{l}{S}$$

Чем больше газонаполнение Γ , тем больше величина коэффициента повышения сопротивления, причем количественно эта зависимость может быть представлена эмпирической формулой В. П. Машовца

$$K = \frac{1}{1 - 1,78\Gamma + \Gamma^2}$$

На практике зависимость K от Γ в согласии с формулой В. П. Машовца имеет вид, представленный на рис. 151.

Газонаполнение определяют как отношение объема, занятого газовыми пузырьками, к общему объему электролита

$$\Gamma = \frac{v_{\text{газ}}}{v_{\text{газ}} + v_{\text{эл}}}$$

и оно оказывается прямо пропорциональным силе тока, проходящего через электролит, или плотности тока. Эта величина сильно зависит от материала электрода. Газонаполнение у катода возрастает в ряду:

платина < кобальт < железо < никель < кадмий

Отмеченное в ряде работ снижение напряжения на ванне при работе с кобальтированными железными катодами объясняется не только меньшим перенапряжением выделения водорода на кобальте, но и меньшим газонаполнением катодного пространства.

При электролизе щелочных растворов с электродами из металлов группы железа анодное пространство оказывается мало заполненным пузырьками газа. Наоборот, на катоде образуются очень мелкие пузыри, которые пронизывают всю толщу раствора, резко повышая его сопротивление. Это явление не может быть объяснено тем, что на катоде выделяется водорода в 2 раза больше, чем на аноде кислорода.

При вертикальном расположении электродов явление осложняется наличием скольжения пузырька по поверхности электрода перед отрывом. Физическая сущность его достаточно наглядно раскрывается и в случае горизонтального расположения электродов. Пузырек газа держится на катоде силами поверхностного натяжения, действующими по периметру основания (рис. 152). Чем меньше периметр основания, тем легче пузырек отрывается, т. е. тем меньше оказывается объем

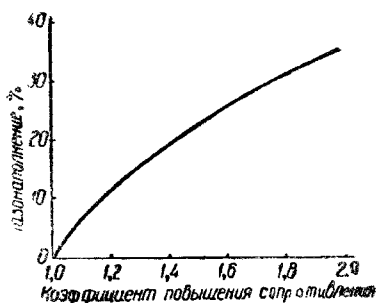


Рис. 151. Влияние газонаполнения на коэффициент повышения сопротивления электролита.

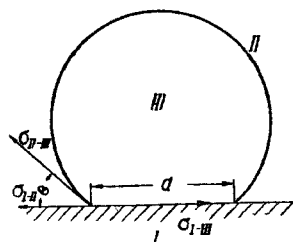


Рис. 152. Схематическое изображение сил поверхностного натяжения на границе пузырька газа III — электрод I — раствор II.

пузырька, так как его подъемная сила находится в прямой зависимости от его объема. Размер отрывающегося пузырька будет тем

меньше, чем меньше угол θ . В состоянии равновесия силы, приложенные к точке A , должны взаимно уравновешиваться, т. е.

$$\sigma_{I-III} = \sigma_{I-II} + \sigma_{II-III} \cos \theta$$

или

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{I-III} - \sigma_{I-II}}{\sigma_{II-III}}$$

Поверхностные натяжения на границах газ—раствор и газ—электрод мало зависят от потенциала электрода. Но поверхностное натяжение на границе электрод—раствор сильно зависит от потенциала электрода, меняясь по закону электрокапиллярной кривой. Оно будет максимально при потенциале нулевого заряда поверхности электрода. Этому будет соответствовать минимальное значение $\cos \theta$ или максимальное значение краевого угла θ . Чем больше потенциал электрода будет удаляться от потенциала нулевого заряда поверхности в анодную или катодную сторону, тем меньше будет σ_{I-II} и тем больше будет значение $\cos \theta$. Следовательно, краевой угол при этом будет уменьшаться. Значит, чем больше потенциал электрода будет удален от потенциала нулевого заряда поверхности, тем мельче будут пузыри, отрывающиеся от электрода. Этот вывод действительно подтверждается. Приведенный выше ряд металлов по повышающемуся газонаполнению как раз соответствует ряду по повышающейся разности между потенциалом катода и потенциалом нулевого заряда поверхности.

Методы борьбы с газонаполнением электролита различны. В некоторой степени снижение газонаполнения удастся осуществить повышением температуры. Целесообразно, несмотря на высокую стоимость кобальта, железные катоды гальванически покрывать слоем кобальта. Но эти способы не дают радикального решения вопроса. Поэтому снижение газонаполнения в основном проводят по линии создания таких конструкций электродов, которые позволяли бы удалять газы из межэлектродного пространства.

Если вести электролиз между двумя плоскими электродами, то весь объем выделяющихся газов будет проходить между электродами и повышать сопротивление электролита, находящегося между ними. Электролиз с такими электродами удастся вести при невысоких катодных плотностях тока (200—300 a/m^2).

Если электроды собрать из тонких пластинок с небольшими промежутками между ними, расположенных торцами к пластинкам другого электрода (рис. 153,а), то при электролизе часть газов будет удаляться в промежутках между пластинками и газонаполнение в межэлектродном пространстве будет меньше. Кроме того, такая конструкция значительно увеличивает рабочую поверхность электродов. Пластинчатые электроды дают возможность работать с катодной плотностью тока до 1500 a/m^2 .

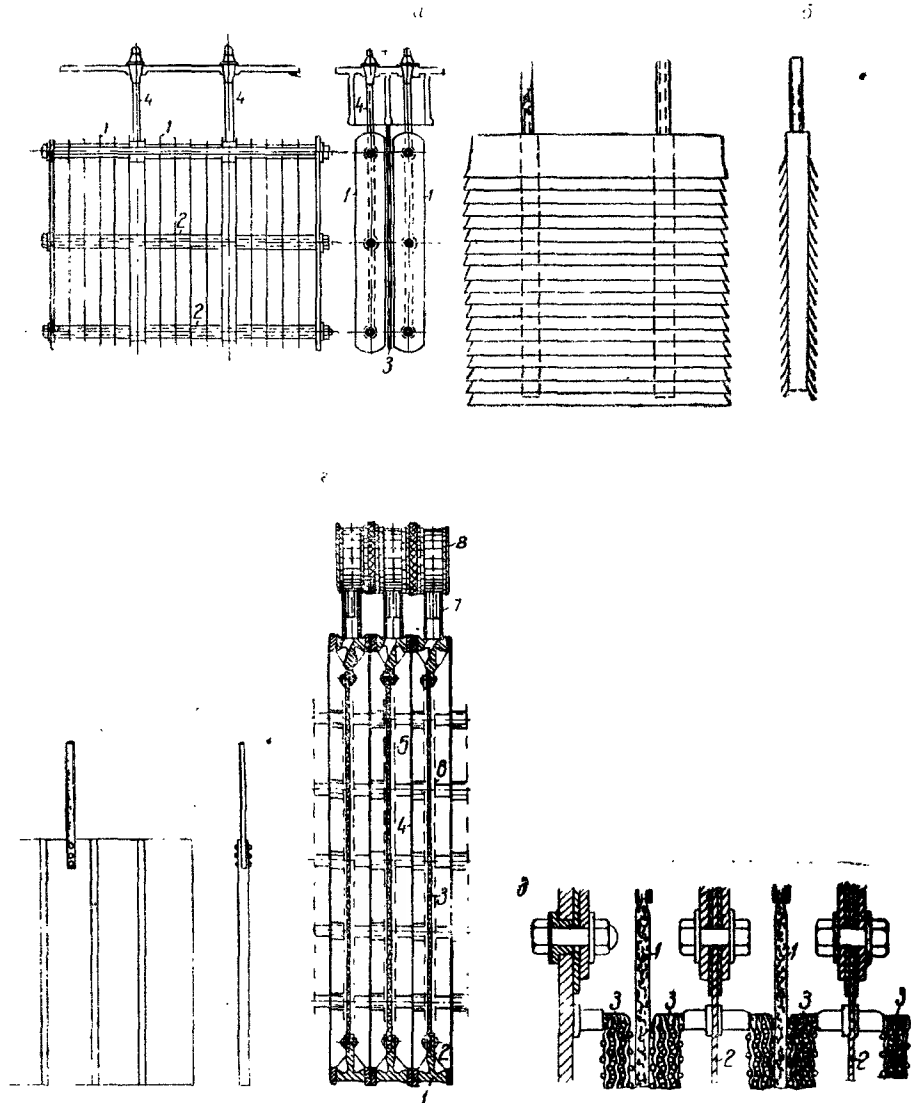


Рис. 153. Типы электродов для электролиза воды:

а—пластинчатые: 1—пластинки; 2—стягивающий болт; 3—диафрагма; 4—токоподвод;
 б—жалюзийные; в—двойной плоский; г—выносной перфорированный; 1—диафрагменная рама;
 2—полка рамы для крепления диафрагмы; 3—диафрагма; 4—основной электрод; 5—выносной
 электрод; 6—крепление выносного электрода; 7—газоотводная трубка; 8—газовый канал;
 д—выносной сетчатый: 1—диафрагма; 2—основной электрод; 3—выносной сетчатый электрод.

Удаление газов осуществляется хорошо при использовании жалюзийных электродов (рис. 153,б). Электроды состоят из двух брусков квадратного сечения, переходящих в верхней части в стержни круглого сечения. К брускам с обеих сторон под некоторым углом приварены пластинки. Газовые пузырьки, отрываясь от пластинки, поднимаются вверх и, наталкиваясь на вышележащую пластинку, скользят во внутреннее пространство электрода и здесь поднимаются на поверхность электролита. Применение жалюзийных электродов позволяет вести электролиз с катодной плотностью тока порядка 2500 а на 1 м² геометрической проекции электрода. Основным недостатком пластинчатых и жалюзийных электродов является сложность их изготовления.

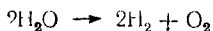
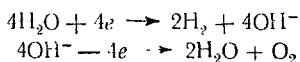
Эффективное удаление газа происходит при циркуляции электролита внутри ячейки, основанной на разности плотностей электролита с газовыми пузырьками и без них. Такую циркуляцию можно создать, применяя «двойные электроды», состоящие из двух плоских листов, скрепленных друг с другом с небольшим зазором (рис. 153,в). Работающими сторонами электрода являются только наружные поверхности. Внутренние поверхности не работают, а электролит между пластинами остается свободным от газовых пузырьков. Плотность электролита с наружной стороны электрода, благодаря наличию газовых пузырьков, оказывается меньше плотности электролита между листами. Поэтому электролит между листами, опускаясь вниз, выталкивает электролит с газовыми пузырьками вверх. Образуется довольно интенсивная циркуляция электролита, способствующая выносу газовых пузырьков и, следовательно, снижению газонаполнения.

Наибольшее распространение получили вынесенные вперед перфорированные или сетчатые (однослойные и многослойные) электроды (рис. 153,г и д).

Во всех типах промышленных ванн для разделения газов применяются диафрагмы, которые изготовляют из асбестовой ткани. Только изредка применяют диафрагмы из тонкой перфорированной никелевой фольги. Роль диафрагмы—воспрепятствовать смешению газов. Вместе с тем диафрагма должна быть достаточно пориста для того, чтобы падение напряжения в ней было незначительно.

§ 6. Показатели процесса электролиза

Если просуммировать химические реакции, протекающие на катоде и аноде электролизера, то можно определить химическую реакцию, происходящую под действием тока:



Таким образом происходит разложение воды на водород и кислород. Теоретически на 1 м³ водорода и 0,5 м³ кислорода при нормальных условиях требуется $\frac{18 \cdot 1000}{22,4} = 804$ г воды. На практике расход воды достигает 900—1000 г на 1 м³ водорода.

Вода должна быть очень чистая (конденсат), в противном случае с ней будут непрерывно поступать в ванну (и накапливаться в ванне) примеси. Содержание сухого остатка в воде не должно превышать 7 мг/л, а удельная электропроводность не должна быть выше $0,17 \cdot 10^{-4}$ ом⁻¹·см⁻¹.

Изменение изобарного потенциала реакции образования воды из газообразных водорода и кислорода в стандартных условиях (25° и $P = 1$ атм) равно $\Delta Z_{298}^0 = -56690$ кал/г-мол. Следовательно, в этих условиях напряжение разложения воды будет:

$$E = - \frac{\Delta Z_{298}^0}{2392F} = 1,23 \text{ в}$$

Эта величина равна разности стандартных потенциалов кислородного и водородного электродов. Э. д. с. кислородо-водородной цепи, как известно, не зависит от pH раствора, следовательно, напряжение разложения воды также не зависит от pH электролита. При повышении температуры с 25 до 80° напряжение разложения воды снижается с 1,23 до 1,18 в.

Реально напряжение между электродами работающей ванны выше и составляет 2,3—2,6 в за счет поляризации и омических сопротивлений электролита, диафрагмы и электродов.

Примерный баланс напряжения фильтпрессной биполярной ванны, имеющей межэлектродное расстояние 3,6 см и работающей при 80° и давлении в 10 атм с плотностью тока около 1000 а/м², приведен в табл. 39.

ТАБЛИЦА 39

Баланс напряжения фильтпрессной биполярной ванны

Составляющие баланса напряжения	Величина напряжения составляющих	Распределение напряжения на ванне, %
Напряжение разложения при давлении газов в 10 атм и при 80°	1,24	53
Катодная поляризация	0,20	9
Анодная поляризация	0,22	10
Падение напряжения в электролите (с учетом газонаполнения при 10 атм)	0,50	22
Падение напряжения в диафрагме	0,10	4
Падение напряжения в проводниках первого рода	0,05	2
Итого	2,30	100

Таким образом, коэффициент полезного использования напряжения составляет около 50%. Поскольку коэффициент использования тока (выход по току) близок к 100%, можно считать, что коэффициент полезного использования энергии при электролизе воды также составляет примерно 50%. Теоретический расход тока на 1 м³ сухого водорода (при 1 атм и 0°) составляет $(1000 \cdot 26,8) : 11,2 = 2390$ а-ч, а теоретический расход электроэнергии соответственно $(2390 \cdot 1,24) : 1000 = 2,96$ квт-ч.

Практический же расход электроэнергии составляет около 5,3—5,9 квт-ч на 1 м³ водорода.

В процессе электролиза в ванне, за счет прохождения тока, выделяется тепло, количество которого легко может быть подсчитано для стандартных условий. Стандартный тепловой эффект реакции образования жидкой воды из газообразных водорода и кислорода равен $\Delta H_{298}^0 = -68317$ кал/г-мол. Этому тепловому эффекту по формуле Томсона отвечает электродвижущая сила:

$$E = \frac{68317}{2 \cdot 23060} = 1,48 \text{ в}$$

Следовательно, количество тепла, выделяющееся в ванне в час, будет

$$Q = 0,86I (V - 1,48) \text{ ккал/час}$$

Количество тепла (в ккал/час), выделяющееся в ванне в час при любой температуре с учетом изменения теплового эффекта с температурой и количества тепла, затрачиваемого на испарение воды по Пфлейдереру, можно рассчитать с помощью формулы

$$Q = 0,86I \left[V - (1,48 + 1,84 \cdot 10^{-4}t) - (0,351 - 3,5 \cdot 10^{-4}t) \frac{P_1}{P - P_1} \right]$$

где P —общее давление;

P_1 —давление паров воды при температуре t .

§ 7. Конструкции электролизеров

Водород—продукт относительно дешевый; современные установки для электролиза воды автоматизированы и затраты на их обслуживание незначительны. Основной статьей себестоимости являются затраты на электроэнергию. Это привело к разработке большого числа различных конструкций электролизеров, в которых стремились к достижению максимального выхода по току, минимальному расходу электроэнергии и по возможности низкой себестоимости ванны.

Все конструкции можно разбить на два типа: с монополярными и биполярными электродами.

Электролизеры с монополярными электродами изготовляют обычно ящичного типа, а с биполярными электродами—ящичного и фильтрпрессного. В последнее время наибольшее распространение получили электролизеры фильтрпрессного типа.

Наиболее простой конструкцией является монополярный электролизер в виде железного ящика с плоскими электродами и асбестовой диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространства. Выше уровня электролита перегородка, разделяющая газопытные пространства, делается сплошной (рис. 154, I). Electroдами могут являться и боковые стенки, изолированные прокладками (резина, пластмасса) от промежуточной части корпуса

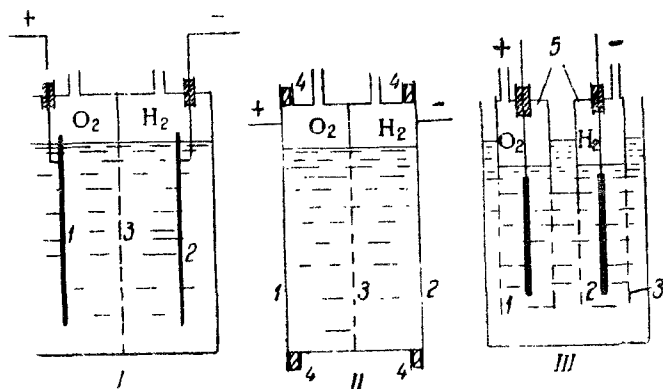


Рис. 154. Схемы электролизеров:

1—анод; 2—катод; 3—диафрагма; 4—изоляционные прокладки; 5—колокола.

в этой ванне достигается значительная экономия конструктивных материалов. Чтобы уменьшить расстояние между электродами, такие ванны строятся очень узкими (рис. 154, II).

Если электроды помещаются в общем корпусе ванны, то сверху они окружены колпаками (колоколами) для сбора газов. Electroды изолированы от колпаков втулками из эбонита или иного материала. К нижней части металлических колпаков прикрепляется свободно висящая диафрагма из асбестовой ткани (рис. 154, III). Колокольные ванны легко доступны осмотру и, если нужно, легко ремонтируются. Однако открытый электролит поглощает из атмосферы угольную кислоту. Поэтому в некоторых конструкциях ванны закрываются крышкой. Одна из простейших ящичных ванн изображена на рис. 155.

Для создания установок большой производительности необходимо увеличивать размер и амперную нагрузку отдельных ванн и соединять их последовательно. В результате последователь-

того соединения ванн, изображенных на рис. 154, II, появилась конструкция биполярных ванн. Наиболее совершенной конструкцией биполярных ванн является фильтрпрессная ванна (рис. 156 и 157). На рис. 156 представлена ванна с внешней циркуляцией электролита, а на рис. 157—ванна без внешней циркуляции электролита.

Из рис. 156 видно, что биполярная ванна представляет собой ряд последовательно соединенных электролизеров, имеющих общие смежные боковые стенки. Две крайние стенки работают монополярно, т. е. одна из них только анод, другая только катод. Все остальные промежуточные стенки поляризованы, с одной стороны, анодно, а с другой—катодно.

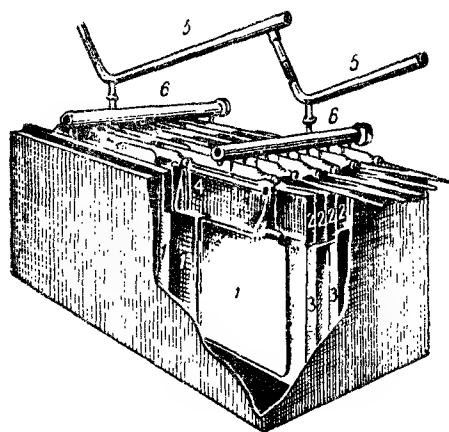


Рис. 155. Ванна Ноулса:

1—электрод; 2—колпак; 3—диафрагма; 4—штанга; 5—трубы для отвода газов; 6—поперечные кол-
лекторы.

Для отвода газов из ячеек диафрагменная рама имеет в верхней части два отверстия, одно—с анодной стороны, другое—с катодной. К этим отверстиям привариваются газоотводящие трубки, соединяющие ячейки с газосборным каналом. На уровне нижнего края диафрагменной рамы расположено звено питательного канала.

Уплотнение и изоляция диафрагменных рам от электродов, а также уплотнение звеньев газовых и питательного каналов осуществляется паранитовыми прокладками. Изоляционные опоры и втулки изготавливаются из эбонита. Сборные секции газовых и питающего каналов стягиваются болтами. Диафрагменные рамы электролизера также стягиваются болтами. Для компенсации температурного расширения и наблюдающейся в процессе работы усадки прокладок, стяжные болты снабжены тарельчатыми пружинами.

Электроды изготовляют из Ст.3. Основной электрод толщиной 3 мм, а выносные, перфорированные толщиной 2 мм. Анодная сторона электродов покрыта слоем никеля толщиной 100—200 мк.

Ванна ЭФ-24/12—12 круглого поперечного сечения производительностью 24 м³ водорода и 12 м³ кислорода в час состоит из 100 ячеек. Длина ее—4950 мм, ширина 970 мм, высота 1580 мм. Вес электролизера 7729 кг. Диафрагменные рамы изготовляют из Ст. 3. Ячейки отделяются друг от друга асбестовой диафрагмой, приклепанной к диафрагменной раме.

Для отвода газов из ячеек диафрагменная рама имеет в верхней части два отверстия, одно—с анодной сто-

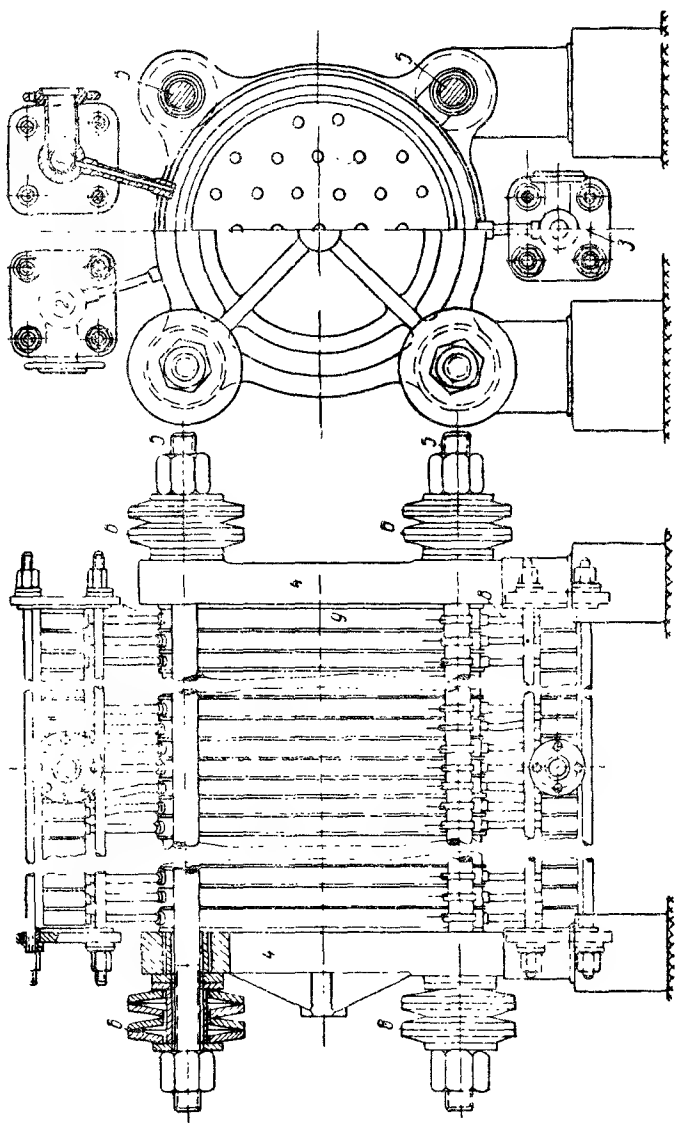
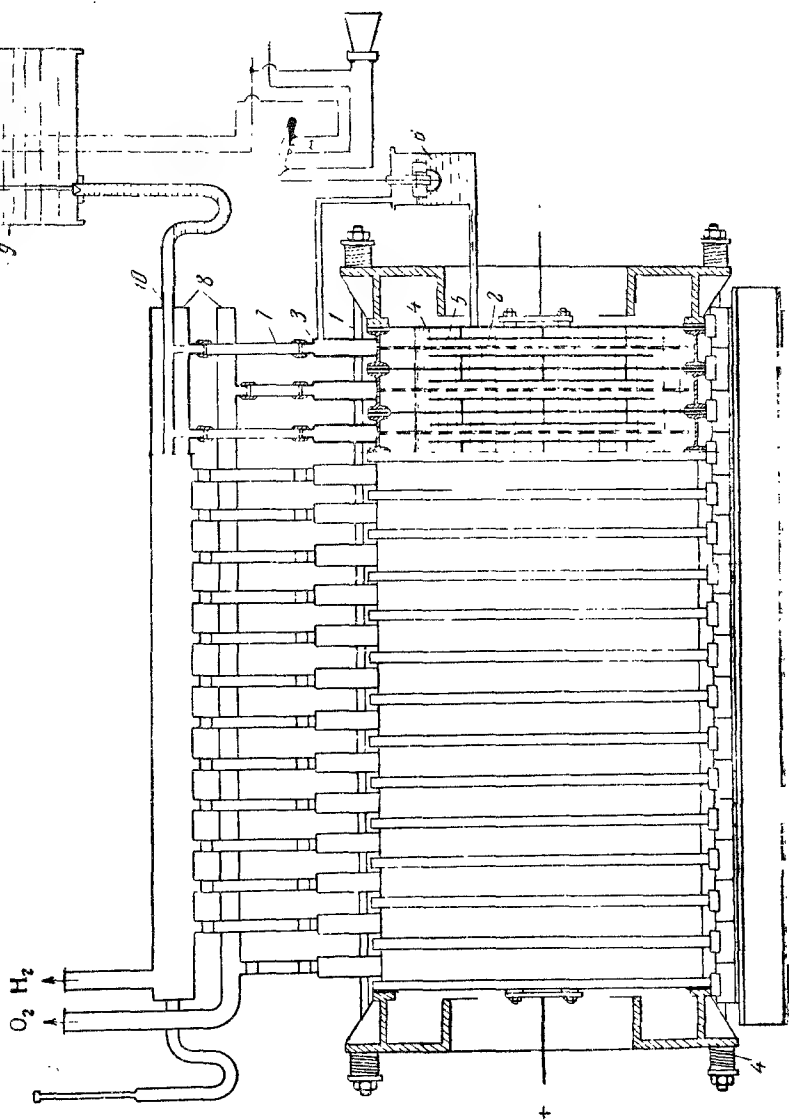


Рис 156 Фильтрпрессная ванна с внешней циркуляцией электролита (ЭФ 24/12-12):

1—коллектор для водорода; 2—коллектор для подачи электролита; 3—стяжная планка; 4—горизонтальная труба для вывода газа из ванны; 5—горизонтальные трубки; 6—труба для ввода электролита в ячейки; 7—под болт; 8—бетонная плита.

Рис. 157. Фильтрпрессная ванна без внешней циркуляции электролита:
 1—диафрагменная рама; 2—диафрагма; 3—железная трубка; 4—основной электрод; 5—выносной
 перфорированный электрод; 6—регулятор уровня электролита; 7—стеклянная трубка; 8—желез-
 ные коллекторы; 9—напорный сачок для воды; 10—трубопровод для питания водой.



Нагрузка на ванну составляет 610 *а*; при плотности тока около 1000 *а/м²* напряжение между одной парой электродов 2,3—2,4 *в*. Рабочее давление в электролизере 12 *атм*; температура 80°. Электролит—20% раствор NaOH. Содержание H₂ в отходящем из катодного пространства газе не менее 99,5%. Расход энергии постоянного тока на 1 *м³* водорода составляет 5,6 *квт-ч*.

Отделение газа от электролита в этой ванне производится в специальных разделительных колоннах, из которых газы уходят на дальнейшую обработку, а электролит вновь поступает в ванну. В противоположность этому в ванне, изображенной на рис. 157, отделение газа от электролита производится в верхней части ячеек.

Ванна ЭФ-12/6—12 отличается от ванны ЭФ-24/12—12 только числом ячеек. Она состоит из 50 ячеек и, следовательно, ее производительность в 2 раза меньше, чем ванны ЭФ-24/12—12 (12 *м³* водорода и 6 *м³* кислорода в час).

Для правильной эксплуатации ванн существенным обстоятельством является регулирование давления в катодном и анодном пространствах. Если давление неодинаково, то начинается передавливание электролита через диафрагму. При этом может быть повреждена диафрагма и расстроена работа всей ванны. Если электролизер работает при давлении, незначительно превышающем атмосферное, то регулировка его в разных отделениях может осуществляться гидравлическими регуляторами. При более высоких давлениях применяют поплавковые регуляторы или иные автоматически действующие устройства.

Более сложные в изготовлении фильтрпрессные ванны с сетчатыми выносными электродами, прижатými к диафрагме, позволяют увеличить плотность тока до 2000 *а/м²*, имея при этом напряжение на 1 ячейку 2,15—2,20 *в*. Расход электроэнергии на 1 *м³* водорода составляет в этом случае около 5,3 *квт-ч*. Такого типа электролизеры, имеющие 160 ячеек и амперную нагрузку 7500 *а*, дают около 500 *м³* водорода в час. Мощный отечественный электролизер ФВ-500, дающий 500 *м³* водорода в час, представлен на рис. 158. Электролизер работает при давлении газов до 1 *атм*. Температура 75—80°. Напряжение на ячейке 2,3 *в*. Общее напряжение 368 *в*. При силе тока 7500 *а*, плотность тока 2500 *а/м²*. Расход электроэнергии 5,6 *квт-ч* на 1 *м³* водорода. Выход по току 96% и чистота водорода не менее 99,8 объемн. %. Электролитом служит 30% раствор KOH.

Схема установки для получения водорода электролизом воды с ваннами ЭФ-24/12—12 представлена на рис. 159. Водород вместе с электролитом из ванны 1 поступает в разделительную колонку 2, охлаждаемую водой, протекающей по змеевику. Отделенный от основной массы электролита водород поступает затем в промыватель 3, наполненный дистиллированной водой, где улавливаются брызги электролита, уносимые водородом, и производится промывка газа. Из этого аппарата водород, освобожденный от

12438

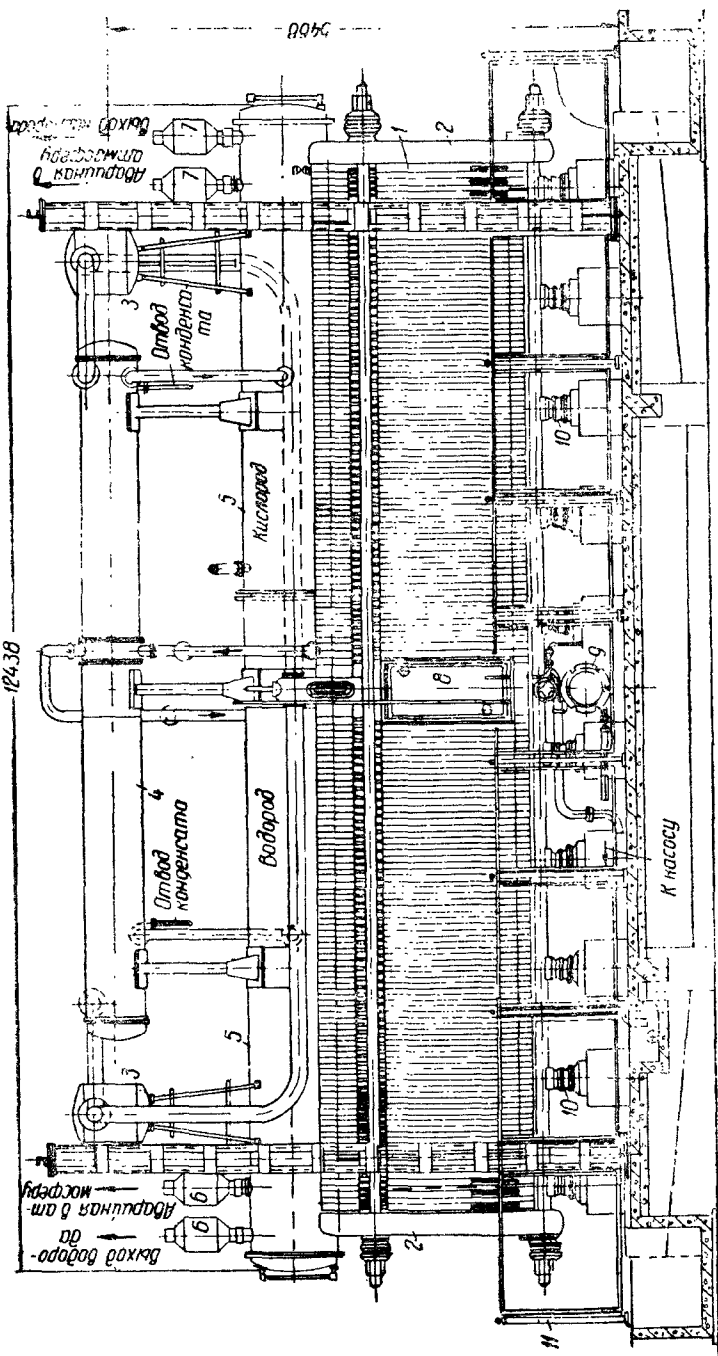


Рис. 158. Продольный вид электролизера ФВ-500:

1—ячейка; 2—кошечная плита; 3—ловушка; 4—конденсатор; 5—ловушка; 6—фонарь на линии водорода; 7—отвод конденсата; 8—газооборник; 9—фонарь на линии кислорода; 10—насос.

щелочи, поступает в регулятор давления 4 и затем в осушитель 5. Из осушителя через ресивер 6 или непосредственно водород подается потребителю.

Аналогичную последовательность аппаратов проходит и кислород.

В тех случаях, когда требуется особо высокая чистота H_2 , очистка производится за счет окисления водорода кислородом с использованием платинированного асбеста в качестве катализатора. Образующиеся пары воды поглощаются в сушильных колонках.

§ 8. Электролиз воды под давлением

Во многих случаях промышленной практики (синтез аммиака, заполнение баллонов сжатым газом и др.) желательно получать газы под давлением. Получение компримированных газов непосредственно из электролизеров значительно сокращает стоимость оборудования, так как делает ненужным применение отдельных компрессорных установок.

Предельное, теоретически возможное, давление при электролизе воды составляет около 1860 атм. При этом давлении объем газов равняется объему воды, из которой они получены. С ростом давления напряжение разложения увеличивается. Действительно, зависимость равновесных потенциалов водородного и кислородного электродов от давления по формуле Нернста выражается следующим образом:

для водорода

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2}^{\circ} - \frac{2,3RT}{2F} \lg p_{H_2}$$

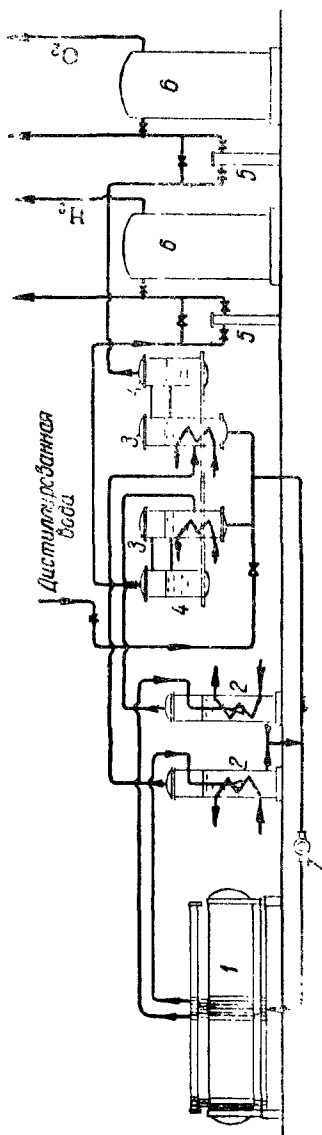


Рис. 159. Схема установки для получения водорода электролизом воды:

1 — ванна; 2 — промыватель; 3 — раздвигательная колонна; 4 — регулятор давления; 5 — осушитель; 6 — ресивер; 7 — фильтр для возврата возвращаемого в ванну электролита.

для кислорода

$$\varphi_{\text{O}_2} = \varphi_{\text{O}_2}^{\circ} + \frac{2,3RT}{4F} \lg p_{\text{O}_2}$$

Следовательно, э. д. с. кислородо-водородной цепи при 80° будет:

$$E = \varphi_{\text{O}_2} - \varphi_{\text{H}_2} = 1,18 + \frac{2,3RT}{2F} \lg p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{H}_2}$$

Если давление газов в ванне будет, например, равно 10 *атм* (при 80°), то выражение для э. д. с. примет значение

$$E = 1,18 + 0,035 \lg 10^{\frac{3}{2}} = 1,18 + 0,053 \text{ в}$$

т. е. возрастет примерно на 0,05 в.

Исследования электролиза воды под давлением показали, что такой процесс возможен. При этом было обнаружено весьма интересное обстоятельство. Напряжение на ванне, работающей под давлением, не увеличивалось, а, наоборот, в ряде случаев при повышении давления до 50 *атм* наблюдалось некоторое его снижение. Это явление согласно исследованиям В. В. Ипатьева с сотрудниками объясняется тем, что при электролизе под давлением объем, занимаемый выделяющимися газами, уменьшается. Это снижает газонаполнение электролита и диафрагмы и уменьшает их сопротивление. Последний фактор перекрывает рост напряжения разложения с повышением давления.

На практике оказывается затруднительным вести электролиз при давлениях выше 10—20 *атм*. Для работы при этих давлениях используются тщательно выполненные и надежно собранные фильтрпрессные электролизеры.

ПРОИЗВОДСТВО ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Тяжелая вода—соединение дейтерия с кислородом D₂O—применяется в качестве замедлителя нейтронов в атомных реакторах, а также служит сырьем для получения газообразного дейтерия. Дейтерий может быть использован при осуществлении управляемых термоядерных реакций.

В настоящее время тяжелой воды производится около тысячи *т* в год (без СССР). Известно несколько промышленных способов получения ее. До 1940 г. D₂O получали только электролитическим путем. В 1932 г. в США впервые в мире электролизом была получена тяжелая вода в количестве 0,1 *мл* (Льюис и Макдональд), а в 1934 г. тяжелую воду получили в СССР (А. И. Бродский и др.).

К 1950 г. практически всю тяжелую воду получали комбинированным способом электролиза и изотопного обмена. В последние годы электролитические способы вытесняются более дешевыми,

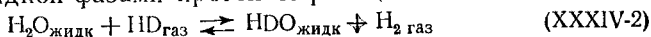
неэлектрохимическими методами. Электролиз является экономически эффективным либо для концентрирования тяжелой воды на последних стадиях процесса, либо там, где он совмещен с необходимостью получения больших количеств водорода (например, для синтеза аммиака) при наличии дешевой электроэнергии.

В воде отношение протия к дейтерию составляет примерно 6000 : 1. Радиоактивного изотопа водорода—трития содержится совершенно ничтожные количества. Электрохимические свойства протия и дейтерия имеют различия. Так, перенапряжение выделения на катоде дейтерия больше, чем протия (примерно на 0,1 в в условиях практического электролиза), и стандартный потенциал дейтерия на 0,003 в отрицательнее, чем протия.

Более высокое перенапряжение и более электроотрицательный стандартный потенциал, вместе со много раз меньшей концентрацией дейтерия по сравнению с протием, должны приводить к преимущественному разряду на катоде протия и значительному накоплению дейтерия в электролите. Однако значительного разделения изотопов водорода при электролизе не происходит. Обычно обогащение жидкой фазы дейтерием, которое определяют «коэффициентом разделения» α

$$\alpha = \frac{[\text{HDO}]}{[\text{H}_2\text{O}]} : \frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]} \quad (\text{XXXIV-1})$$

оказывается равным от 3 до 8, т. е. в газовой фазе отношение протия к дейтерию бывает только от 3 до 8 раз больше отношения этих же изотопов в электролите. Это происходит потому, что между газовой и жидкой фазами протекает реакция изотопного обмена



со значением константы равновесия:

$$K_p = \frac{[\text{HDO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HD}]} \approx 3 \quad (\text{XXXIV-3})$$

Константа равновесия уменьшается с ростом температуры. Так при 0° $K_p = 4,2$, при 50°—3,1, а при 100°—2,6.

Как видно из сопоставления формул (XXXIV-1) и (XXXIV-3), значения константы равновесия и коэффициента разделения идентичны. Разница лишь в том, что в формулу (XXXIV-3) входят равновесные концентрации, в то время как в формулу (XXXIV-1) — концентрации в жидкой и газообразной фазах в реальных условиях электролиза.

Скорость реакции изотопного обмена растет с повышением температуры и каталитически ускоряется некоторыми металлами.

При электролизе со ртутным катодом коэффициент разделения оказывается равным константе равновесия. Следовательно, этот катодный материал настолько ускоряет реакцию изотопного обмена, что разложение воды практически происходит в равновесных условиях для реакции изотопного обмена. На стальных, же-

лезных, никелевых, свинцовых и некоторых других катодах коэффициент α колеблется от 5 до 7, т. е. на этих катодах реакция изотопного обмена (XXIV-2) не успевает достичь равновесия и разделение получается большим. Коэффициент разделения тем больше, чем больше скорость реакции изотопного обмена отстает от скорости выделения водорода. Поэтому электролиз следует вести при больших плотностях тока, низкой температуре и применять катоды, по возможности не ускоряющие реакцию.

Реакция изотопного обмена предопределяет и способ ведения электролиза. Если вести электролиз при постоянном объеме электролита, т. е. убыль воды в результате электролиза будет пополняться свежей водой обычного изотопного состава, то сколько бы времени ни вели электролиз, обогащение дейтерием не будет превышать 5—7 раз соответственно коэффициенту разделения. Но, если вести электролиз на «выработку воды» («сократительный электролиз»), то по мере разложения воды электролит будет обогащаться дейтерием все больше и больше, так как обогащение жидкой фазы происходит в большей мере чем газообразной. Так, при коэффициенте $\alpha=6$ и десятикратном уменьшении первоначального объема электролита, приготовленного на обычной воде, содержащей 0,02% D₂, в газ уходит около 37% содержащегося в воде дейтерия, а 63% скапливается в оставшемся объеме электролита. Если же сократить первоначальный объем в 10^6 раз, то получится почти чистая тяжелая вода, но потери дейтерия с газовой фазой составят примерно 95%. Для более полного извлечения тяжелого водорода существуют два способа увеличения эффективности процесса электролиза воды. Первый—фракции водорода, богатые тяжелым изотопом, в горелках сжигают с кислородом в воду, пары конденсируют и вновь подают на электролиз вместо свежей питающей воды. Недостаток этого способа в том, что уничтожаются газообразные продукты электролиза—водород и кислород. Второй способ заключается в том, что газообразный водород, обогащенный дейтерием, приводят в соприкосновение с водяным паром обычного состава над специально приготовленным никелевым, никель-хромовым или платиновым катализатором. При этом благодаря значительному ускорению реакции изотопного обмена между дейтерием и парами воды довольно быстро устанавливается равновесие и происходит обеднение газообразного водорода дейтерием и обогащение им паров воды. После проведения реакции изотопного обмена пары воды конденсируют и подают на электролиз, а газообразный водород поступает потребителю. Недостатком этого процесса является то, что реакции обмена с паром приходится вести при высоких температурах, при которых $K_p \approx 2,6$ вместо 5—7, а не с жидкостью, так как жидкая вода отравляет все известные катализаторы.

Для электролиза применяют либо обычные фильтпрессные электролизеры со стальными катодами, либо—если выделяющий

ся водород сжигается—фильтрированные ванны без диафрагм. В этом случае в ячейках ванн непосредственно образуется гремучая смесь. В качестве электролита применяются преимущественно растворы КОН, так как КОН обладает большей электропроводностью. Концентрация КОН в электролите составляет 26%. Температура первых ступеней концентрирования—60—70°, а последних—около 25°. Напряжение на ваннах, работающих при повышенной температуре, 2,1 в, а работающих при комнатной температуре 2,6—3,4 в.

Электролит для получения тяжелой воды с течением времени карбонизируется и его электропроводность падает. Поэтому электролит частично или полностью заменяют. При выводе электролита из цикла во избежание потерь тяжелого водорода по реакции



выпарку воды производят не сразу, а после полной карбонизации всей содержащейся в растворе щелочи двуокисью углерода. После полного превращения КОН в K_2CO_3 раствор выпаривают и пары конденсируют. В конденсате оказывается весь тяжелый водород раствора.

Примерная технологическая схема получения тяжелой воды комбинированным способом электролиза и каталитического изотопного обмена представлена на рис. 160.

В первую ступень электролизных ванн поступает исходная питающая вода. Водород и кислород, выделяющиеся в результате электролиза, поступают в холодильники, в которых уносимые ими пары воды, обогащенные тяжелым водородом, конденсируются. Этим конденсатом питают ванны второй ступени электролиза. Водород из ванн первой ступени без дальнейшей обработки поступает потребителям. Количество питающей воды подбирают таким, чтобы компенсировать убыль воды из-за уноса паров и разложения током.

Вторая ступень электролиза состоит из меньшего числа ванн. Сухой водород обычно тоже непосредственно поступает потребителю, так как извлечение из него дейтерия оказывается экономически нецелесообразным. Конденсат паров, уносимых газами из второй ступени, поступает на питание ванн третьей ступени.

Число ванн в третьей ступени еще меньше, чем во второй. Водород в этом случае после осушки содержит уже значительное количество дейтерия, извлекаемого в обменных колоннах с катализатором. В колонну подают пары питающей (исходной) воды, которые в результате изотопного обмена обогащаются дейтерием и после конденсации поступают на электролиз. Водород же, обедненный дейтерием, поступает потребителю.

Операцию изотопного обмена целесообразно проводить на средних ступенях обогащения. В более близких к концу ступенях обо-

гащения, когда выделяются незначительные количества водорода производят сжигание водорода и сконденсированные пары подают

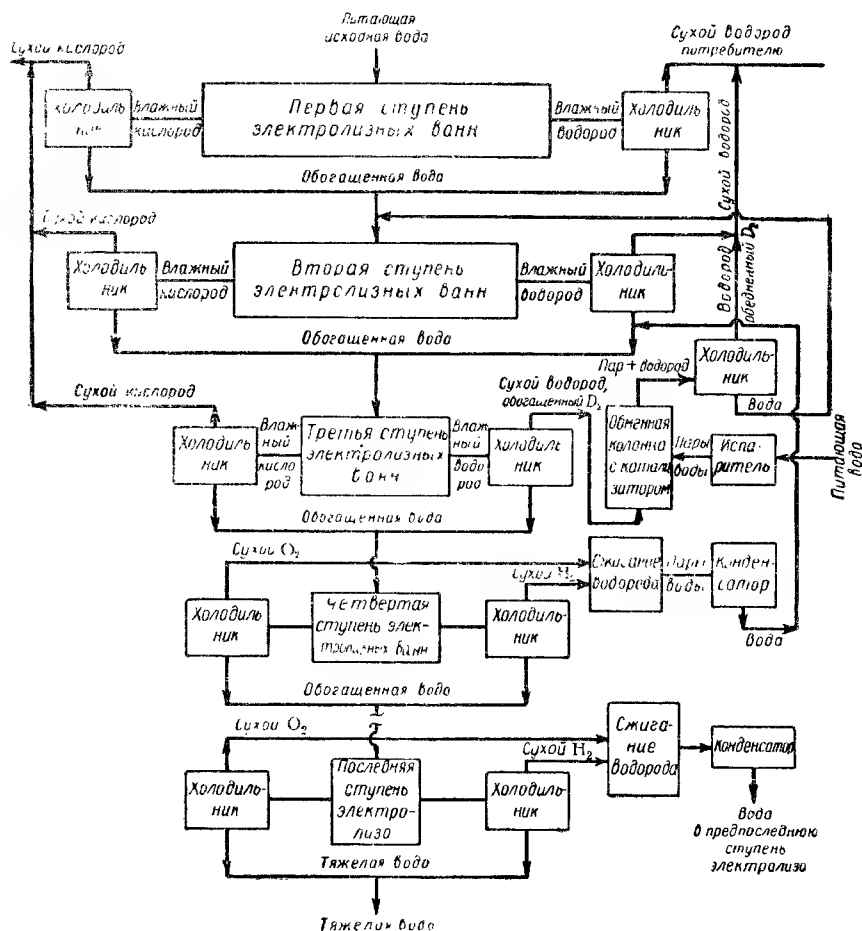


Рис. 160. Технологическая схема получения тяжелой воды.

в ванны предыдущей ступени электролиза. Тепло от сжигания водорода можно использовать для испарения воды, поступающей в обменные колонны.

Таким образом, в результате многоступенчатого обогащения удастся получить практически чистую тяжелую воду (не менее 99,7% D₂O) с расходом электроэнергии 100—150 квт·ч на 1 г D₂O.

При электролизе наряду с дейтерием воды обогащается тритием и тяжелым кислородом O¹⁸. Для трития α около 14 и обогащение воды тритием происходит быстрее чем дейтерием, а для O¹⁸ всего $\alpha=1,008$, т. е. обогащение воды им происходит незначительно.

ПРОИЗВОДСТВО ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И НАДСЕРНОКИСЛЫХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. Общие сведения

Перекись водорода представляет собой сильный окислитель причем продуктами ее разложения являются только кислород и вода. Поэтому перекись водорода широко применяется как окислитель в тех случаях, когда нежелательно загрязнение веществ, получаемых при окислении продуктами восстановления окислителя. Растворы перекиси водорода используются для белиenia дорожных тканей, мехов, масел, бумажной массы, в медицине и тонкой химической технологии. Высококонцентрированная перекись водорода используется для получения паро-газовой смеси в различных реактивных устройствах.

Надсерноислые соединения—персульфаты калия и аммония являются промежуточными продуктами при получении перекиси водорода и имеют самостоятельное значение как твердые окислители. Первый из них применяется также в качестве катализатора.

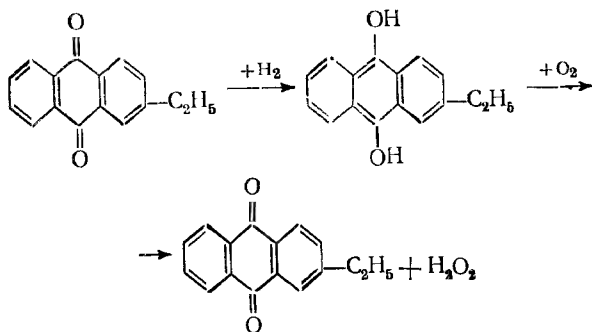
Наиболее старыми, ныне не представляющими практической ценности, способами получения перекиси водорода являются способы разложения перекисей BaO_2 или Na_2O_2 :



По этому способу удавалось получать разбавленные растворы с 3—4% H_2O_2 и, вследствие загрязнений, нестойкие при хранении.

В настоящее время нашли промышленное применение способы получения перекиси водорода электролизом и через органические соединения: этилантрахинон, *n*-азотолуол и некоторые другие.

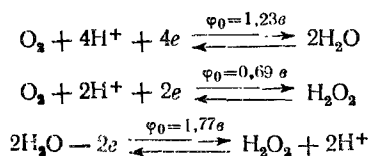
В основе этилантрахинонового метода лежит восстановление 2-этилантрахинона в 2-этилгидроксиантрацен и последующее окисление его снова в 2-этилантрахинон с одновременным образованием перекиси водорода:



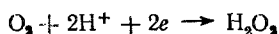
Получение H_2O_2 через органические соединения имеет благоприятные перспективы для дальнейшего развития, однако, пока используются главным образом способы, основанные на электролизе.

§ 2. Способы непосредственного получения перекиси водорода электролизом

Образование перекиси водорода в кислой среде можно представить в виде следующих электрохимических реакций:



Наличие двух электрохимических процессов образования перекиси водорода открывает принципиальную возможность непосредственного ее получения как на катоде, так и на аноде. Действительно, если ртутный или амальгамированный медный или серебряный электрод, погруженный в кислоту, омывать газообразным кислородом, то на катоде образуется перекись водорода:



Эта восстановительная реакция обладает наиболее электроотрицательным потенциалом. Поэтому, как только в растворе появляется перекись водорода, сразу же начинается ее восстановление до воды:



Увеличить скорость образования перекиси водорода можно, повысив концентрацию растворенного кислорода и ведя процесс при повышенных давлениях кислорода в газовой фазе. Но вместе с повышением концентрации перекиси водорода скорость ее восстановления до воды возрастает и поэтому катодным восстановлением удастся получить лишь разбавленные растворы перекиси водорода. Чтобы избежать высоких давлений и уменьшить потери образовавшейся перекиси водорода, Берль предложил применять полый угольный катод, обработанный гидрофобными веществами, например парафином. Наружная поверхность катода покрывается тонким слоем активированного угля, сильно адсорбирующего кислород и водород. Через внутреннюю полость такого катода подается кислород или воздух. При катодной плотности тока 500 а/м^2 , напряжении от 2 до 3 в и 5° можно получать 5% раствор H_2O_2 с выходом по току 66%.

Катодное восстановление кислорода—процесс весьма интересный, в особенности, если бы удалось совместить его с одновременным получением надсернокислых соединений на аноде. Однако из-за ряда технических затруднений способ этот не применяют.

Непосредственное получение значительных количеств перекиси водорода на аноде в щелочной среде по реакции $2\text{OH}^- - 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ не удастся. Это происходит, по-видимому, потому, что на платиновом аноде идет интенсивное каталитическое разложение перекиси водорода.

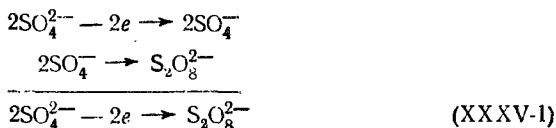
Промышленное значение процесс анодного окисления получил только после того как было установлено, что некоторые производные перекиси водорода, такие как надсерная кислота или персульфат аммония, значительно устойчивее в контакте с платиновым анодом чем перекись водорода. При этом процесс получения перекиси водорода распадается на две стадии. Первая стадия—электролитическое получение надсерной кислоты или персульфата аммония и вторая—получение перекиси водорода из этих соединений неэлектрохимическим путем.

§ 3. Электролитический способ получения надсерной кислоты

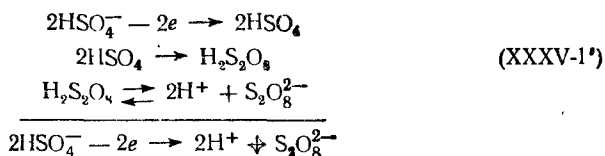
Надсерная кислота получается на гладком платиновом аноде при электролизе достаточно концентрированных растворов серной кислоты.

Механизм анодного образования надсерной кислоты до настоящего времени является предметом обсуждения. Основными предложенными схемами являются следующие:

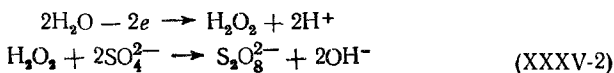
Непосредственный разряд ионов SO_4^{2-} с образованием $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ионов и дальнейшей их димеризацией:



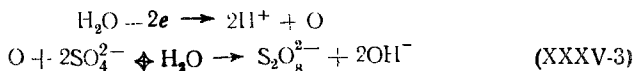
Непосредственный разряд ионов HSO_4^- и их димеризация:



Образование надсерной кислоты как вторичный процесс окисления серной кислоты перекисью водорода, образовавшейся электрохимически на аноде (Глесстон и Хиклинг):



Вторичное образование надсерной кислоты за счет окисления серной кислоты атомарным кислородом, образующимся на аноде:



Механизм образования надсерной кислоты, предложенный Глестеном и Хиккингом, следует признать маловероятным, так как в сильноокислых растворах, применяемых при электролизе и дающих наиболее высокие выходы надсерной кислоты, активность воды резко понижена и разряд молекул воды в значительных количествах едва ли возможен. Кроме того, платиновые аноды, которые только и приме-

няются в ваннах, являются очень сильными катализаторами распада перекиси водорода.

Образование надсерной кислоты в условиях электролиза за счет атомарного кислорода, по-видимому, также не имеет места. Опытами А. П. Фрумкина и сотрудников по электролизу раствора сульфата калия в воде, обогащенной тяжелым изотопом кислорода O^{18} , было показано, что после электролиза образовавшийся персульфат калия не обогащается тяжелым изотопом кислорода. Наоборот, если вести

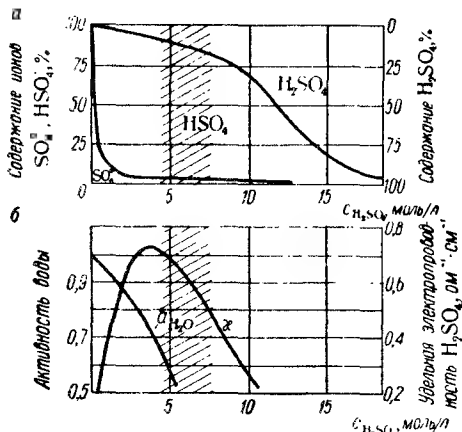


Рис. 161. а—Относительное содержание H_2SO_4 , HSO_4^- и SO_4^{2-} в серной кислоте разных концентраций. б—Зависимость активности воды и удельной электропроводности от концентрации H_2SO_4 .

электролиз сульфата калия, обогащенного изотопом O^{18} в обычной воде, то в персульфате калия обнаруживается изотоп O^{18} . Это свидетельствует о том, что на аноде вероятнее всего происходит реакция непосредственного разряда анионов серной кислоты. Из числа электронных схем образования иона персульфата предпочтение следует отдать схеме (XXXV-1'), что наглядно доказывается диаграммой, показывающей относительные доли H_2SO_4 , HSO_4^- и SO_4^{2-} в зависимости от концентрации кислоты (рис. 161,а). Эта диаграмма, полученная с помощью метода спектров комбинационного рассеяния света, показывает, что в разбавленных растворах серной кислоты, в основном, диссоциация происходит с образованием ионов SO_4^{2-} . По мере повышения концентрации равновесие резко сдвигается в сторону ионов HSO_4^- . Так, уже при 2—2,5 моль/л серной кислоты концентрация SO_4^{2-}

оказывается $\approx 5\%$, примерно столько же в растворе недиссоциированных молекул, а остальное приходится на HSO_4^- . Образование надсерной кислоты происходит только при высокой концентрации серной кислоты, когда концентрация SO_4^{2-} становится уже очень малой. На рис. 161 область концентраций, наиболее благоприятных для получения надсерной кислоты, заштрихована. Следовательно, в образовании надсерной кислоты, при электролизе серной кислоты участвуют ионы HSO_4^- .

Стандартный потенциал реакции

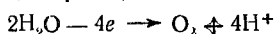


равен $+1,97$ в. Равновесный потенциал этой реакции выражается уравнением:

$$\varphi = 1,97 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{HSO}_4^-]^2}$$

Из этого уравнения следует, что равновесный потенциал в наибольшей степени сдвигается в электроотрицательную сторону при концентрациях кислоты около 5 моль/л, когда в растворе в основном содержится HSO_4^- .

На аноде наряду с образованием надсерной кислоты возможен разряд молекул воды, приводящий к выделению кислорода:



Стандартный потенциал этой реакции равен $+1,23$ в, а равновесный—выражается формулой:

$$\varphi = 1,23 + \frac{2,3RT}{4F} \lg \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Судя по значению стандартных потенциалов, на аноде в первую очередь и исключительно должен идти процесс выделения кислорода. Для максимального подавления этого процесса следует вести электролиз из концентрированных растворов кислоты, в которых максимально возможно снижена активность воды и повышена кислотность (рис. 161,б) и, следовательно, равновесный потенциал сдвинут в электроположительную сторону. Одним сдвигом равновесного потенциала не удастся добиться преимущественного протекания реакции образования $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Необходимо еще выбрать материал анода, на котором перенапряжение выделения кислорода было бы возможно большим.

Таким материалом является гладкая платина. Выделение кислорода на гладкой платине в концентрированной серной кислоте сопровождается окислением поверхности платины—образованием поверхностных и фазовых окислов, что видно из изменения анодного потенциала (рис. 162).

Кривая, приведенная на рис. 162, получена в 5 М H_2SO_4 при -70° . При температурах, применяемых на практике ($10-20^\circ$, величины анодных потенциалов несколько смещены в электроотрицательную сторону, но характер зависимости остается без изменений.

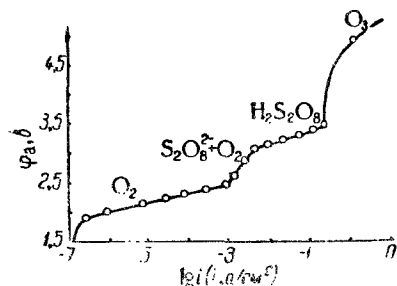


Рис. 162. Зависимость потенциала платинового анода от плотности тока (по данным В. Н. Веселовского с сотрудниками).

На рис. 162 можно выделить три прямолинейных участка. Первый участок при низких потенциалах отвечает только процессу выделения кислорода. Второй — с большим углом наклона — отвечает началу образования ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в неизмеримых с кислородом количествах. Третий — отвечает преимущественному образованию

на аноде надсерной кислоты. И, наконец, при очень высоких потенциалах начинает идти процесс образования озона.

Состав окисных соединений платины, образующихся при разных потенциалах, различен. В области выделения кислорода на аноде образуются низшие окислы платины. При высоких потенциалах и концентрациях серной кислоты получают окисные соединения иного характера, богатые кислородом и с большой энергией связи металл — кислород. На электроде, покрытом такого рода окислами, перенапряжение выделения кислорода резко повышено, что благоприятствует протеканию реакции образования $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Действительно, как это видно из рис. 163, кривые емкости 1 и 2 резко различны. На правой ветви кривой 1 имеется характерный пик десорбции, свидетельствующий о восстановлении адсорбированного кислорода. На кривой 2 такого пика практически нет, т. е. десорбция кислорода при этих потенциалах не происходит и, следовательно, прочность связи металл — кислород велика. Подъем в анодной области на кривой 2 начинается при потенциалах почти на 0,5 в более положительных, чем на кривой 1.

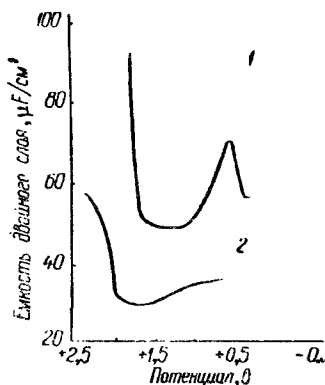


Рис. 163. Зависимость емкости двойного слоя на платиновом электроде от потенциалов (по данным В. Л. Хейфеца и И. Я. Ривкина):

1 — электролиз проводился в условиях образования на аноде только кислорода; 2 — электролиз проводился в условиях образования на аноде надсерной кислоты.

вой 1. Это непосредственно доказывает наличие торможений для реакции выделения кислорода на высших окислах платины.

Таким образом, условия, благоприятствующие получению надсерной кислоты, следующие: высокая концентрация серной кислоты, низкая температура и высокая плотность тока, материал анода с высоким перенапряжением выделения кислорода. На катоде надсерная кислота легко восстанавливается, поэтому необходимо отделять анодное пространство от катодного диафрагмой.

Исследования показали, что наивысшие выходы по току получаются при электролизе растворов серной кислоты с плотностью 1,3—1,45 г/см³ (содержащих соответственно 510—798 г/л H₂SO₄). Применение растворов с плотностью 1,3—1,35 г/см³ наиболее целесообразно, так как при дальнейшем увеличении концентрации (в указанных пределах) выходы по току остаются практически неизменными, а удельная электропроводность электролита падает (рис. 161,б).

Влияние концентрации H₂SO₄ на выход по току надсерной кислоты при электролизе сернокислых растворов приведено в табл. 40.

Данные табл. 40 получены в лабораторных опытах, проведенных без протока электролита (объем его—100 мл) при температуре 14—16° и анодной плотности тока 20 000 а/м². Вследствие этого величины выходов по току имеют относительное значение.

ТАБЛИЦА 40

Влияние концентрации H₂SO₄ на выход по току H₂S₂O₈

Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л	Выход по току H ₂ S ₂ O ₈ , %	Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л	Выход по току H ₂ S ₂ O ₈ , %
4,0	38,8	7,0	73,8
5,5	65,0	7,5	76,4
6,0	68,1	8,0	74,2
6,5	73,0	8,5	73,4

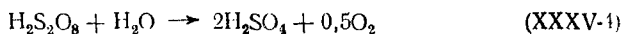
Существенным фактором, влияющим на ход электролиза, является анодная плотность тока. Наивысшие выходы по току получаются при $D_a=5000—10\,000$ а/м², на практике чаще применяют $D_a=6000—7000$ а/м². Более высокие анодные плотности тока не улучшают выход по току и в то же время способствуют повышению напряжения на ванне. Что касается катодных плотностей тока, то желательно в пределах конструктивных возможностей работать с пониженными плотностями тока. Обычно катодная плотность тока находится в пределах 500—600 а/м². Материалом для анодов, при всех вариантах электролитического получения надсернокислых соединений, является платина. С целью экономии платины применяют тонкую фольгу (толщиной 0,05 мм) или про-

волоку, а также комбинированные аноды из тантала (пассивного при анодной поляризации) с приваренными к нему листочками платины. (Комбинированные аноды позволяют применять более гонкие платиновые листочки.)

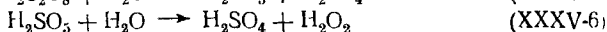
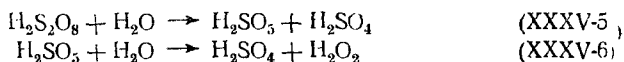
Проводились исследовательские работы по замене платиновых анодов на аноды из электролитически осажденной PbO_2 , но достаточно надежных результатов не получено. В качестве материалов для катодов применяют свинец и графит. Свинец более удобен в конструктивном отношении, но на графите более низкое перенапряжение для водорода, что позволяет снизить напряжение на ванне на 0,3—0,4 в.

§ 4. Побочные реакции при электролизе серной кислоты

Как было указано выше, на аноде наряду с основной реакцией образования надсерной кислоты идут побочные реакции окисления молекул воды с выделением кислорода (и отчасти озона). Кроме того, потери тока связаны с разложением надсерной кислоты в объеме электролита. Разложение надсерной кислоты протекает по двум направлениям:

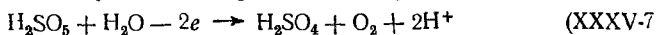


и



Скорость реакции (XXXV-4), однако, мала и практически ею можно пренебречь. Гораздо интенсивнее идут реакции (XXXV-5) и (XXXV-6).

Образование мононадсерной кислоты H_2SO_5 (кислота Каро) в электролизной ванне является чрезвычайно вредным, так как она довольно легко взаимодействует с водой, образуя серную кислоту и перекись водорода, и, кроме того, разлагается анодно:



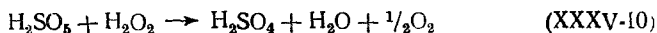
Перекись водорода в свою очередь, так же разлагается на аноде



каталитически в контакте с платиной анодов



и в результате взаимодействия с мононадсерной кислотой:



Реакции (XXXV-6), (XXXV-7) и (XXXV-8) приводят к интенсивному протеканию реакции (XXXV-5). Таким образом, реакции (XXXV-7) и (XXXV-8) не только берут на себя часть тока, но и способствуют разложению продукта $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Скорость побочных реакций значительно увеличивается с температурой и ростом концентрации серной и надсерной кислот.

Для предотвращения побочных реакций, связанных с появлением в электролите мононадсерной кислоты, процесс накопления надсерной кислоты (конечная концентрация надсерной кислоты примерно 230—250 г/л) следует производить быстро. При этом мононадсерная кислота успевает образоваться лишь в небольших количествах, и вредное ее влияние на процесс снижается. Необходимо поэтому насколько возможно уменьшить объем анодного пространства и применять высокие объемные плотности тока (сила тока, приходящаяся на 1 л объема анолита). При температуре анолита 16—18° объемная плотность тока должна быть в пределах 150—300 а/л.

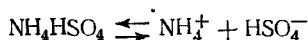
Обязательной составной частью электролитов для получения надсернокислых соединений являются добавки: хлористые, фтористые, цианистые, роданистые и некоторые другие соединения, увеличивающие выход по току (промотеры). Эти добавки вводятся в количествах 0,3—1,0 г/л и вызывают повышение выхода по току на 8—10%. Наиболее часто в качестве добавки используют NH_4CNS . Вводимые добавки адсорбируются на платиновом аноде, повышают перенапряжение кислорода и затрудняют его выделение, т. е. затрудняют протекание побочной реакции на аноде.

§ 5. Электролитический способ получения персульфата аммония

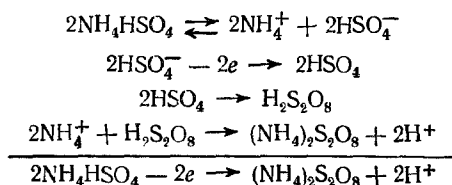
Персульфат аммония значительно более устойчив, чем надсерная кислота. Следовательно, электролиз растворов сульфата аммония должен протекать легче, чем электролиз серной кислоты.

Механизм получения на аноде $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при электролизе растворов сульфата аммония в принципе не отличается от механизма анодного процесса при электролизе серной кислоты.

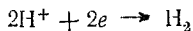
В кислых концентрированных растворах бисульфата аммония, которые применяются на практике для электролиза, диссоциация идет по схеме:



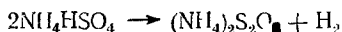
Следовательно, в растворе имеются те же ионы, которые принимают участие в анодном процессе при электролизе надсерной кислоты. Анодный процесс при образовании персульфата аммония можно представить себе следующим образом:



На катоде идет разряд ионов водорода:



Следовательно, химическая реакция в ванне, являющаяся суммой анодной и катодной реакций, будет:

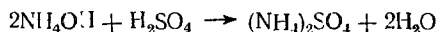
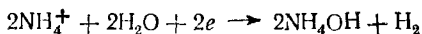


Побочные реакции, связанные с разложением персульфата аммония и образованием мононадсерной кислоты (и ее соли) и дальнейшими ее превращениями, протекают в значительно меньшей степени, чем в растворах серной кислоты. Выше было указано, что эти побочные реакции ускоряются с увеличением кислотности среды. При электролизе подкисленных растворов бисульфата аммония кислотность среды значительно меньше, чем при электролизе серной кислоты, чем и объясняется большая стойкость персульфата аммония.

При получении персульфата аммония можно, следовательно, применять меньшие объемные плотности тока и вести процесс при более высоких температурах.

Интересные результаты получены при электролизе нейтральных растворов сульфата аммония. В этом случае можно получить персульфат аммония с выходом по току, достигающим 95—96%. Замечательно то, что высокий выход $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ удастся получить из раствора, в котором отсутствуют HSO_4^- . Правда, непосредственно в прианодном слое из-за выделения некоторого количества кислорода образуется кислота и, следовательно, бисульфат аммония. Но, возможно, что в нейтральной среде, когда отсутствуют ионы HSO_4^- , анодный процесс осуществляется за счет разряда ионов SO_4^{2-} .

Нейтральный электролит в работе неудобен, так как требует непрерывной нейтрализации образующегося у катода аммиака. В противном случае аммиак в щелочной среде улетучивается и раствор обедняется ионами NH_4^+ :



§ 6. Ванны для электролиза серной кислоты и бисульфата аммония

При получении надсерной кислоты электролизом серной кислоты применяются электролизные керамические ванны на 1000 а высотой 500 мм и с внутренними размерами 980×150 мм. Внутри корпуса, вплотную к внутренним стенкам, укладывается спиральный змеевик из свинцовой трубки, являющийся катодом и одновременно холодильником катодного пространства. Во внутренней части ванны устанавливается 10 шт. анодных ячеек. Каждая ячейка имеет цилиндрическую диафрагму из пористой фарфо-

овой массы диаметром 50 мм и внутри диафрагмы стеклянный цилиндрический холодильник. В кольцевом пространстве, между внутренней поверхностью диафрагмы и стеклянным холодильником, располагаются свободно висащие аноды из платиновой фольги танталовыми токоподводами, в свою очередь прикрепленными к винцовому кольцу, установленному в верхней части каждой ячейки. Устройство электролизеров показано на рис. 164.

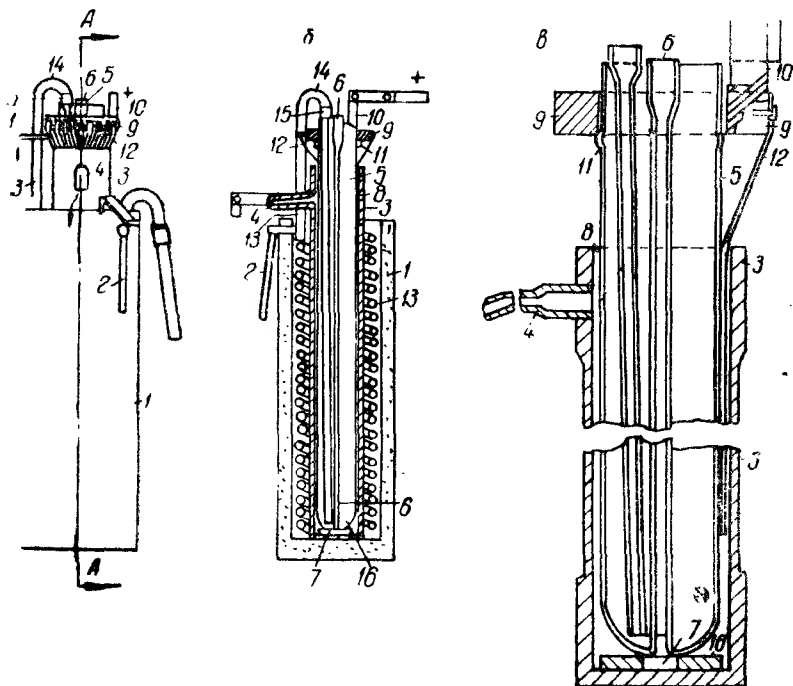


Рис. 164. Конструкция ванны для получения надсерной кислоты:

а—вид сбоку; б—разрез по АА; в—разрез анодной ячейки; 1—внешний сосуд; 2, 4—перфорированные трубы для кислоты; 3—диафрагма; 5—стеклянный сосуд; 6—труба для подачи кислоты; 7—отверстие; 8—анодное отделение; 9—свинцовое кольцо; 10—шина; 11—опорный выступ; 12—аноды (полосы из платиновой фольги); 13—катод; 14, 15—герметичные детали катода; 16—плита.

Серия электролизеров состоит из 27 ванн, установленных ступенчато (каскадом). Свежий электролит, содержащий 500—530 г/л H_2SO_4 , поступает в катодное отделение верхней ванны каскада и последовательно самотеком проходит через катодные пространства 26 нижестоящих ванн. Вытекающий из нижней ванны каскада католит (с добавкой промотора) перекачивается в напорный бачок и самотеком поступает в анодные ячейки верхней ванны, а затем, пройдя через все анодные ячейки каскада, собирается внизу, в приемнике для надсерной кислоты. Концентрация над-

серной кислоты в этом растворе около 240—250 г/л, содержание серной кислоты около 280 г/л. Сила тока на ваннах и скорость циркуляции рассчитываются, исходя из этой концентрации. Объемная плотность тока в описанных ваннах около 300 а/л.

Разрез I-I

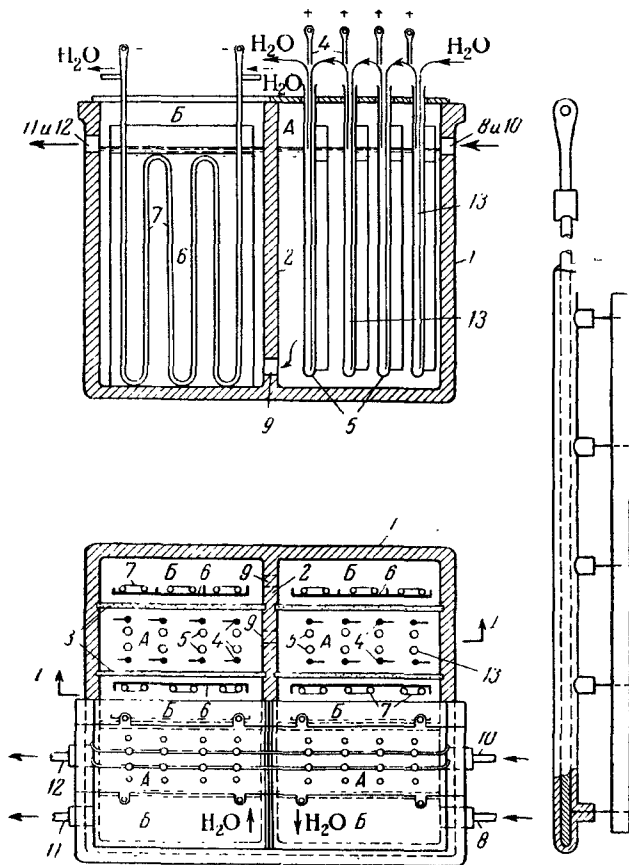


Рис. 165. Схема ванны для электролитического получения пегсульфата аммония:

А—анодные отделения; Б—катодные отделения; 1—керамический резервуар; 2—перегородка; 3—фарфоровые диафрагмы; 4—медный гуммированный стержень; 5—полоски платиновой фольги; 6—свинцовый катод; 7—свинцовый змеевик; 8—отверстие для ввода раствора сульфата аммония; 9—12—отверстия для протекания электролита; 13—трубки для охлаждения анолита.

Каскадное расположение ванн и последовательное перетекание растворов необходимо для осуществления непрерывного процесса. Надо также иметь в виду, что по мере повышения концентрации надсерной кислоты выход по току падает вследствие уско-

рения вредных побочных реакций. При концентрации $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 250 г/л выход по току составляет всего около 65%, а при концентрации $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 9—10 г/л он равен примерно 85%. Располагая ванны каскадом, удается получить средний выход по току 75—76%. Что касается перетекания раствора через катодные пространства каскада, то это необходимо для поддержания постоянной концентрации серной кислоты. При отсутствии циркуляции концентрация серной кислоты в катодных пространствах понижается благодаря переносу SO_4^{2-} в анолит. Получение растворов $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ свыше 250 г/л нецелесообразно вследствие наблюдающегося при этом значительного падения выхода по току. При указанном режиме электролиза и анодной плотности тока 0,5—0,6 а/см² на ваннах описанной конструкции напряжение составляет 5,0—5,2 в. Из этой величины 3,0—3,2 в приходится на потенциал анода, 0,9 в на потенциал катода, остальное является падением напряжения в электролите, диафрагме, проводниках первого рода и контактах. При электролизе наблюдается, хотя и очень небольшое, растворение платиновых анодов. Расход платины колеблется от 0,0025 до 0,010 г на 1 кг 100%-ной перекиси водорода. В среднем расход составляет 0,006 г на 1 кг, увеличиваясь при добавке в качестве промотора ионов хлора. Часть платины осаждается на поверхности катодов, а некоторое ее количество удается регенерировать из шлама.

Для электролиза кислых растворов бисульфата аммония применяются фарфоровые ванны прямоугольной формы, имеющие размер 500×615 мм и высоту 520 мм (рис. 165). Ванна разделена продольной стенкой на две половины, что позволяет уменьшить размер пористых фарфоровых диафрагм, представляющих собой пластины толщиной около 2 мм и размером 300×520 мм. Каждая половина ванны разделена диафрагмами на 3 катодных и 2 анодных отделения. Катоды представляют собой свинцовые листы с приваренными к ним зигзагообразными свинцовыми трубками—холодильниками. В каждом анодном отделении располагаются в 2 ряда 8 анодов, состоящих из медного стержня, изолированного эбонитом, от которого выходят наружу 5 коротких платиновых проволочек диаметром 1 мм, с приваренной к ним полоской платиновой фольги толщиной 0,05 мм, размером 350×8 мм. Ванна рассчитана на силу тока 800—900 а. Плотность тока на аноде 0,7—0,8 а/см², на катоде 0,03—0,04 а/см², объемная плотность тока 20—30 а/л. Для охлаждения анодных отделений в них установлены стеклянные холодильники.

Напряжение на ванне около 5,5 в, температура 20—25°, выход по току около 80%. Ванны соединяются в серии и располагаются каскадом. Циркуляция раствора происходит так же, как и при электролизе серной кислоты, сначала через все катодные отделения каскада, а затем через анодные. Исходный раствор, подаваемый в катодные отделения верхней ванны каскада, содержит

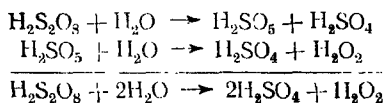
300 г/л H_2SO_4 и 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В каскаде установлено 10 ванн: раствор, вытекающий из катодного отделения нижней ванны, содержит 270 г/л H_2SO_4 и 230 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, он подается в анодные отделения верхней ванны. К нему добавляется 0,3 г/л NH_4CNS , после чего раствор последовательно проходит все анодные отделения. Вытекающий из нижней ванны анолит содержит 250 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, около 50 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 200 г/л H_2SO_4 . Расход платины в этом процессе около 0,006 г на 1 кг 100%-ной перекиси водорода.

В настоящее время для изготовления мощных электролизеров с более простой конструкцией могут быть использованы пластические массы, стойкие в кислотах и окислителях. При этом, вероятно, окажется возможным и использование водорода, который в описанных выше способах выпускают в атмосферу.

§ 7. Получение перекиси водорода из надсерной кислоты и персульфата аммония

Электролит, вытекающий из анодного пространства нижней ванны каскада — так называемый анолит, — подается в гидролизное отделение для выделения перекиси водорода. В зависимости от принятой технологии режим гидролиза может быть различным. Перекись водорода из анолита с аммонийными солями может быть получена либо непосредственно, либо после перевода персульфата аммония в персульфат калия. Последний способ будет рассмотрен отдельно.

Разложение надсерной кислоты и выделение из нее перекиси водорода осуществляется путем нагрева раствора. При этом полезными являются как раз те реакции, которые приводили к наибольшим потерям тока в электролизных ваннах. При нагревании раствора надсерной кислоты идут реакции гидролиза:



Если приведенные выше реакции гидролиза являются полезными, то реакции дальнейшего разложения перекиси водорода, а также полного разложения как $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, так и образовавшейся H_2SO_5 приводят к потерям активного кислорода. Для уменьшения потерь необходимо с наибольшей возможной скоростью вести процесс и быстро удалять пары образовавшейся перекиси водорода. Применение вакуума позволяет вести гидролиз при более низкой температуре и уменьшить благодаря этому потери активного кислорода. Использование чистых растворов и соблюдение правильного режима гидролиза позволяет вести этот процесс с выходом 75—80% от теоретического.

[illegible]

Рис. 166. Гидролизер эмалированный.

эмалирования $8,5 \text{ м}^2$, высота 3035 мм . Электролит, содержащий надсерную кислоту, подают снизу. Пары перекиси водорода и воды вместе с серной кислотой отсасываются сверху.

Гидролиз растворов персульфата аммония ведут при температуре $105\text{--}115^\circ$ и остаточном давлении 50 мм рт. ст. Первая ступень гидролиза происходит в двух параллельно работающих гидролизерах; после разделения паровой и жидкой фаз раствор дополнительно проходит через гидролизер второй ступени. Раствор, вытекающий из гидролизеров, содержит около $350 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4$, $220 \text{ г/л } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $5\text{--}10 \text{ г/л } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; после корректировки его направляют снова на электролиз. Потери перекиси водорода при гидролизе достигают 20% .

Диаграмма давления насыщенного пара системы перекись водорода—вода представлена на рис. 167.

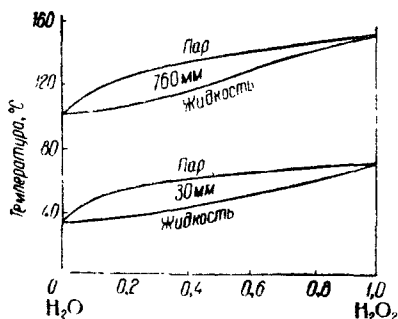


Рис. 167. Кривые равновесия жидкость—пар для системы $\text{H}_2\text{O—H}_2\text{O}_2$ при различном давлении.

Из рис. 167 видно, что перекись водорода обладает меньшим давлением пара, чем вода. Следовательно, при частичной конденсации паров перекиси водорода и воды конденсат будет обогащен перекисью водорода, а паровая фаза—водой. Поэтому в первой конденсационной колонне удается получить наиболее концентрированную H_2O_2 (30% раствор H_2O_2). Паровая смесь, выходящая из первой колонны и содержащая еще значительные количества перекиси водорода, конденсируется в следующих колоннах,

где получают более разбавленные растворы перекиси водорода. Разбавленный раствор второй колонны идет на орошение первой, а раствор третьей колонны поступает на орошение второй.

§ 8. Получение перекиси водорода через персульфат калия

Кроме описанного способа электролиза растворов сульфата аммония, в промышленности был использован способ с дополнительной операцией выделения активного кислорода в виде мало-растворимого $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. В отличие от других способов электролизеры в этом случае не имеют разделенных диафрагмой катодных и анодных пространств. Во избежание же катодного восстановления $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ графитовые катоды, в виде круглых стержней, снабжаются защитной обмоткой из кислотостойкого асбестового шнура. Анод представляет собой алюминиевый гуммированный стер-

кень с платиновыми штырьками, на которых натянут пучок платиновых проволок (рис. 168).

Благодаря такому устройству в ваннах находится только один раствор. Для охлаждения ванна имеет стеклянные холодильники. Температура электролита 35—38°. Объемная плотность тока 15—20 а/л. Электролит, поступающий в верхнюю из ванн каскада, содержит 275—285 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 60—70 г/л H_2SO_4 и 40 г/л K_2SO_4 ; в нем содержится 75—80 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Концентрация персульфата аммония после электролиза повышается до 160—170 г/л. На каждый литр этого раствора в отдель-

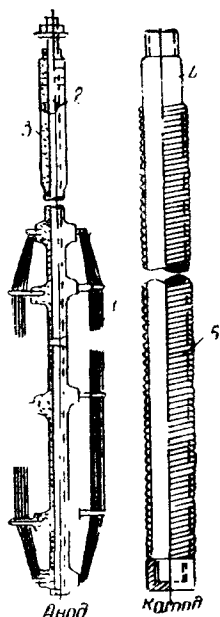


Рис. 168. Анод и катод ванны для получения персульфата аммония с дальнейшим получением персульфата калия: 1—платиновые проволочки; 2—алюминиевый стержень; 3—гуммированный слой; 4—графитовый катод; 5—асбестовый шнур.

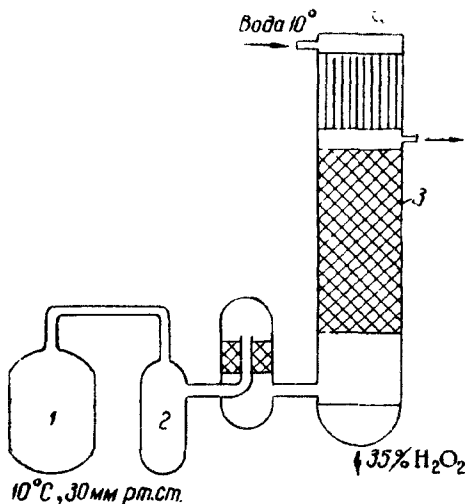


Рис. 169. Аппарат для гидролиза персульфата калия:

1—реторта; 2—ловушка; 3—дефлегматор.

ном реакторе добавляется около 100—110 г KHSO_4 , в результате чего выпадает мало-растворимый осадок $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Содержание персульфата аммония понижается при этом до 75—80 г/л. Персульфат калия отделяют на центрифуге, а раствор корректируют и, после добавки NH_4CNS , возвращают в электролиз. Гидролиз твердого $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ проводится в специальном аппарате (рис. 169) и ведется как периодический процесс. Образующийся при гидролизе дисульфат калия используют при конверсии персульфата аммония. Ванны работают при напряжении 5,5—6,5 в с выходом по-току около 85%.

§ 9. Стабилизация, «укрепление» и хранение перекиси водорода

Устойчивость растворов перекиси водорода сильно уменьшается при наличии примесей. Следы платины, железа, меди, марганца, свинца (в виде ионов) и многих других веществ ускоряют процесс разложения.

90%-ная H_2O_2 при 30 теряет за год около 0,5% активного кислорода, т. е. является вполне стойким продуктом. Устойчивость реальных растворов перекиси водорода значительно ниже, так как трудно достичь идеальных условий для обеспечения высшей чистоты продукта. Для обеспечения приемлемой стабильности перекиси водорода и получения высоких выходов при электролизе и гидролизе необходимо обеспечение определенных условий. Конструкционные материалы не должны сами каталитически ускорять процесс разложения перекиси и не должны загрязнять электролит веществами, способными вызвать каталитическое разложение. Исходные продукты, применяемые в процессе, должны быть тщательно очищены—вода и серная кислота—дистилляцией, соли—перекристаллизацией и т. д.

Несмотря на все принимаемые меры, перекись водорода, полученная в производственных условиях, разлагается с заметной скоростью. Чтобы повысить стойкость H_2O_2 , предлагают добавлять в растворы различные стабилизирующие вещества, например 0,5 г/л $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 0,4 г/л салициловой кислоты. Для этой цели используют также фосфорную и бензойную кислоты, оксипинолин и др. Скорость разложения перекиси водорода возрастает с повышением температуры.

«Укрепление» перекиси водорода, т. е. превращение 30—35% раствора H_2O_2 в продукт, содержащий 85—90% H_2O_2 , осуществляют перегонкой в специальных ректификационных аппаратах при 66—77° и остаточном давлении 55 мм рт. ст. С 85—90%-ной H_2O_2 следует обращаться с большой осторожностью. Недопустимо соприкосновение ее с органическими веществами. Необходим тщательный надзор при ее хранении, так как возможно самопроизвольное разложение.

Хранение растворов перекиси водорода осуществляется в алюминиевой таре. Алюминий—наилучший материал, практически инертный в отношении процесса разложения перекиси водорода и коррозионностойкий в растворах ее любой концентрации. Наличие в растворах перекиси водорода ничтожных количеств хлора вызывает интенсивную местную коррозию алюминия. Однако это явление можно полностью уничтожить введением в раствор ингибитора—нитрата аммония. Количество ингибитора, необходимого для подавления коррозии, зависит от концентрации ионов хлора в растворе. Сосуды для хранения растворов перекиси водорода должны иметь выход для выделяющегося при разложении кислорода.

§ 10. Технологические схемы процессов получения перекиси водорода

Технологические схемы получения перекиси водорода через надсерную кислоту и персульфат аммония приведены на рис. 170 и 171. Католитом непрерывно питают катодное пространство верхней ванны каскада. Вытекая из катодного же пространства верхней ванны, он перетекает последовательно через все катодные пространства нижестоящих ванн каскада и поступает в сборник. Здесь в электролит добавляют промотор, после чего его направляют на питание анодной ячейки верхней ванны. Из анодного пространства

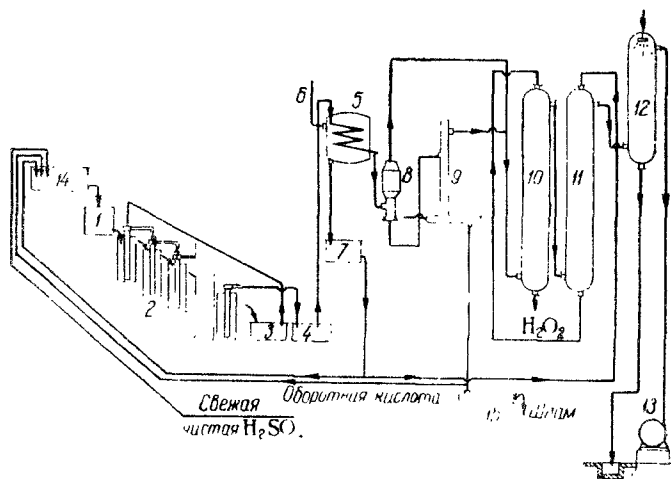


Рис 170. Технологическая схема процесса получения перекиси водорода электролизом серной кислоты:

1—сборник электролита; 2—электролизная ванна; 3—сборник католита; 4—сборник анолита; 5—свинцовый дистилляционный аппарат; 6—отверстие для ввода пара; 7—бак для конденсата пара; 8—сепаратор; 9—вспомогательный дистилляционный аппарат; 10, 11—колонны для конденсации; 12—барометрический конденсатор; 13—вакуумный насос; 14—сосуд для приготовления кислоты; 15—дистиллятор.

верхней ванны анолит поступает в анодное же пространство ниже расположенной ванны и т. д. Из анодного пространства последней ванны каскада вытекает раствор, содержащий $S_2O_8^{2-}$, и направляется на гидролиз. Паровая смесь $H_2O + H_2O_2$ поступает затем на конденсацию в колонны с насадкой.

Раствор серной кислоты или бисульфата аммония очищают и возвращают на питание катодных ячеек.

Технологическая схема получения перекиси водорода через персульфат калия, представленная на рис. 172, значительно отличается от предыдущих. Раствор, содержащий персульфат аммония, охлаждают и смешивают с бисульфатом калия. Осадок персуль-

фата калия отфильтровывают и промывают, а раствор возвращают на электролиз. Твердый персульфат калия подвергают гидролизу. В этой схеме два замкнутых цикла (не считая циркуляции пара).

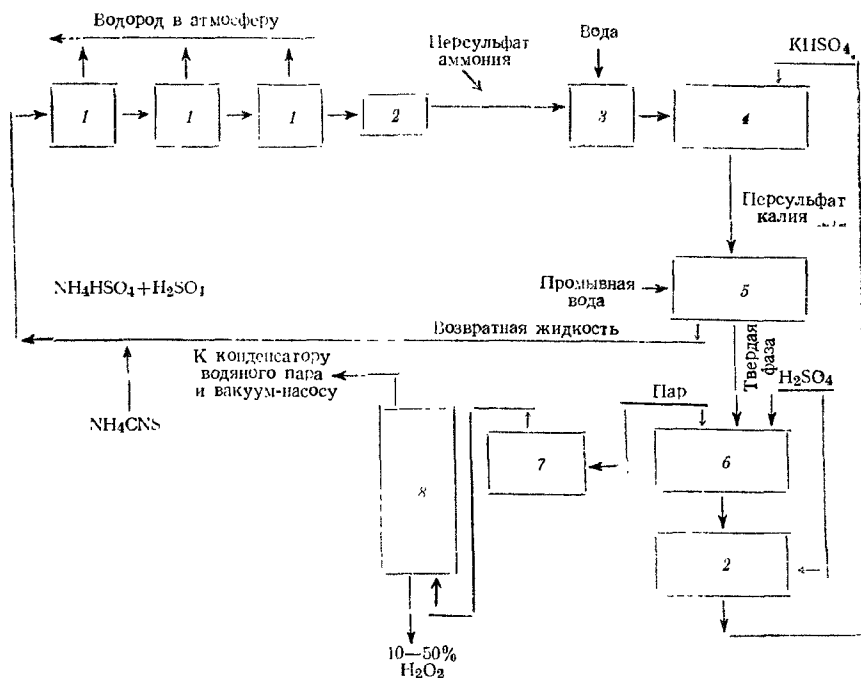


Рис. 172. Технологическая схема производства перекиси водорода через персульфат калия:

1—электролизер; 2—фильтр; 3—вакуумный холодильник; 4—бак для проведения обменной реакции; 5—центрифуга; 6—гидролизер; 7—брызгоуловитель; 8—ректификационная колонна.

По расходу электроэнергии все описанные способы различаются незначительно:

Получение 30% раствора H_2O_2	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч
Через надсерную кислоту . .	14 000
» персульфат аммония . .	15 000
» персульфат калия . .	14 000—14 500

Некоторое различие в расходе пара имеется при гидролизе. Наименьший расход пара около 25 кг/кг H_2O_2 наблюдается при

гидролизе наиболее концентрированного по содержанию активного кислорода твердого $K_2S_2O_8$. При гидролизе растворов $H_2S_2O_8$ (~ 250 г/л) расход пара находится в пределах 28—29 кг/кг H_2O_2 . Наибольший расход пара, достигающий 40 кг/кг H_2O_2 , происходит при гидролизе растворов персульфата аммония (~ 230 —240 г/л).

Способ получения перекиси водорода гидролизом $K_2S_2O_8$ более сложен в аппаратурном оформлении. При организации производства перекиси водорода через $H_2S_2O_8$ необходимо располагать достаточным количеством охлаждающей воды с температурой 7—8°, что может потребовать в летнее время наличия холодильной установки.

В способе с персульфатом калия можно допустить работу с несколько более загрязненным электролитом, так как при осаждении персульфата калия все примеси остаются в растворе, а в твердую фазу переходит чистый продукт. Таким образом, при гидролизе получается высокий выход, достигающий 91%. Несмотря на это, сложность аппаратурного оформления процесса и большое число операций в схеме делают метод получения перекиси водорода через персульфат калия малоперспективным.

Глава XXXVI

ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРА И ЩЕЛОЧИ

Хлор и щелочь применяются в целом ряде областей промышленности. Особенно быстро растет потребность в хлоре в связи с бурным развитием хлорорганического синтеза. В технологии неорганических хлоропродуктов широкое распространение получило производство синтетической соляной кислоты сжиганием водорода в хлоре, производство четыреххлористого кремния, хлоридов цинка и алюминия, хлорной извести, гипохлорита и ряда других соединений. В металлургии некоторых цветных металлов (никель, кобальт и др.) хлор применяется в качестве сильного окислителя.

Большое развитие в технологии органических хлоропродуктов получило производство дихлорэтана, трихлорэтилена и гексахлорэтана, хлороформа, хлорвинила, перхлорвиниловой смолы, ядохимикатов (ДДТ, гексахлоран, полихлорпинен и др.) и многих других ценных продуктов.

Области применения едкой щелочи также весьма разнообразны. Она применяется в мыловарении, производстве искусственного шелка и целлюлозы, в нефтяной промышленности, химии и металлургии.

Существует два принципиально различных способа получения хлора и щелочи электролизом растворов хлорида натрия. Первый

из них, так называемый способ с твердым катодом, заключается в электролизе с железным катодом и анодом, стойким в отношении хлора. В этом случае на катоде выделяется водород и образуется щелочь, а на аноде выделяется в основном хлор.

Второй способ получения хлора и щелочи осуществляют в ваннах с ртутным катодом. Этот способ был изобретен в конце XIX в. почти одновременно с диафрагменным способом. На первых порах он получил значительное развитие, но к 30-м годам XX в. был в значительной мере вытеснен диафрагменным способом. Причинами этого были высокий удельный расход электроэнергии и большие капитальные затраты на оборудование и здание.

В настоящее время этот способ вновь интенсивно внедряется в производство в связи с необходимостью получения щелочи высокой чистоты с минимальным содержанием NaCl. Особенное распространение он получил в Европе, где в 1958 г. 85% всего хлора получено по ртутному способу. В США в настоящее время 19% хлора получается в электролизерах с ртутным катодом. В СССР в 1959—1965 гг. прирост мощностей хлорной промышленности примерно наполовину приходится на долю способа с ртутным катодом.

При получении хлора и щелочи электролизом хлорида натрия с ртутным катодом на жидком ртутном катоде выделяется натрий, образуя амальгаму, а анодный процесс идет так же, как и в способе с твердым катодом. Таким образом, в ванне с жидким ртутным катодом образуются амальгама натрия и хлор. Переработка амальгамы натрия возможна несколькими путями.

В настоящее время амальгаму разлагают водой и получают щелочь и ртуть. Можно осуществить возгонку ртути и получить металлический натрий. Имеются также предложения использовать амальгаму как восстановитель при синтезе органических соединений. Возможность получения хлора без эквивалентного количества щелочи является важной особенностью способа с ртутным катодом, так как потребление хлора превышает рост потребления щелочи. Поэтому может наступить такой момент, когда необходимо будет получать хлор без щелочи.

В некоторых капиталистических странах, в условиях непланового хозяйства, проблема получения хлора без щелочи, имеваемая обычно «проблемой щелочного балласта», уже в настоящее время является актуальной.

Сырьем для производства хлора и щелочи электролитическим методом как с твердым, так и с ртутным жидким катодом является поваренная соль. Чистая поваренная соль содержит 39,4% натрия и 60,6% хлора. В природной поваренной соли содержатся примеси—хлористые соли кальция и магния, сернокислые соли этих же элементов и другие.

Поваренная соль встречается в природе в виде залежей (каменная соль), в морской воде, в воде соляных озер и в

виде подземных рассолов. Мощные запасы каменной соли известны во многих странах. В СССР имеют промышленное значение месторождения Славянское, Артемовское, Илецкое, Соликамское и др. Каменная соль добывается шахтными разработками. Соль, добываемая таким способом, содержит в большинстве случаев небольшой процент примесей. Например, каменная соль Артемовского месторождения содержит: 97,7—99,3% NaCl ; 0,08% MgCl_2 ; 0,3—1,4% CaSO_4 ; до 1% H_2O .

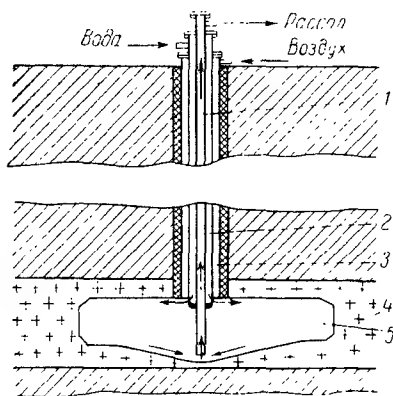


Рис. 173. Рассольная скважина для подземного растворения соли по методу гидровруба;

1—труба для вывода рассола; 2—труба для ввода воды; 3—труба для ввода воздуха; 4—пласт каменной соли; 5—камера выщелачивания.

В тех случаях, когда электролизные заводы находятся вблизи месторождений каменной соли, для удешевления процесса ее добычи применяют подземное приготовление рассола. При этом в буровую скважину, доходящую до пласта соли, накачивается вода и на поверхность извлекают рассол, близкий к насыщению. Метод этот, однако, не является совершенным, так как позволяет извлекать только несколько процентов от содержащейся в пласте соли (~6%) и срок действия скважины не превышает 5—8 лет. В последнее время разработан более совершенный способ подземного выщелачивания, так называемый метод гидровруба, схематически представленный на рис. 173. При растворении соли создается камера диаметром около 100 м. Способ гидровруба позволяет извлекать до 30% запасов соли, и скважина может работать от 40 до 60 лет.

Добыча соли из морской воды представляет значительный интерес для стран с сухим, жарким климатом, при наличии морских (океанских) границ и удобной, отлогой конфигурации берега. Благоприятные в этом отношении условия имеются в ряде

стран Европы, Америки и в Китайской Народной Республике. Океанская вода содержит до 35 г/л поваренной соли, а также значительные количества солей магния и других элементов. Поваренная соль, полученная из морской воды, содержит несколько больше примесей, чем каменная соль. Так, например, соль из промыслов возле г. Тяньцзиня содержит: 87% NaCl; 1,0% Mg^{2+} ; 0,5% Ca^{2+} ; 1,0% SO_4^{2-} ; 8,0% H_2O и нерастворимый остаток около 2,5%.

В соленых озерах весенние воды выщелачивают соль, а затем в летнее время, по мере испарения воды, соль выпадает на дно в виде «самосадочной соли». Таким путем в СССР добывается поваренная соль в озерах Эльтон, Баскунчак и др. В самосадочной соли оз. Эльтон: 97,9% NaCl; 0,3% $MgCl_2$; 0,4% $CaSO_4$; до 1,4% H_2O и нерастворимых веществ 0,1—0,5%.

Во многих районах СССР имеются подземные рассолы, богатые поваренной солью. Извлеченные из недр земли, они иногда могут непосредственно применяться в качестве промышленных рассолов.

Рассолы из буровых скважин Славянского и Березниковского месторождений имеют концентрацию: 300—303 г/л NaCl; около 2,0 г/л Ca^{2+} ; 0,14—1,4 г/л Mg^{2+} ; 3,9—4,4 г/л SO_4^{2-} .

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА И ЩЕЛОЧИ В ВАННАХ С ТВЕРДЫМ КАТОДОМ

§ 1. Электродные процессы

При электролизе раствора хлорида натрия с твердым, например железным катодом и нерастворимым анодом, на катоде первично выделяется водород и образуется щелочь по реакции:



Равновесный потенциал этой реакции в условиях работы промышленной ванны—когда катодный процесс идет в щелочной среде—около $-0,90$ в. Катодные поляризационные кривые процесса восстановления воды приведены на рис. 174.

Поляризация, как это следует, например, из данных В. В. Стендера, П. Б. Животинского и М. М. Строганова, на кровельном железе (кривая 3) растет с увеличением плотности тока значительно резче, чем на стали, содержащей 0,3% С и 0,7% Mn (кривая 2). На стальном катоде промышленной ванны, по данным Г. Н. Коханова, поляризация еще меньше (кривая 1). Это вызвано, по-видимому, не только разностью температур и составов растворов, но и состоянием поверхности катода.

Значительно сложнее электродные процессы на аноде.

Здесь можно ожидать как выделения кислорода, так и выделения хлора:

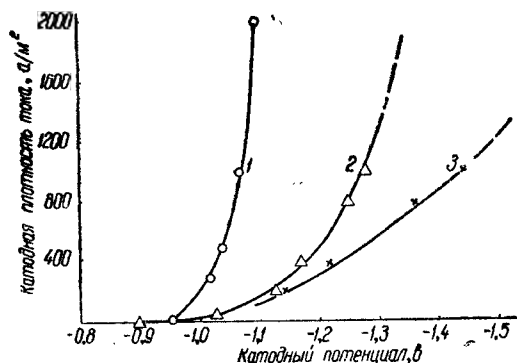
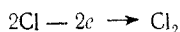
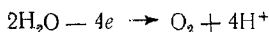


Рис. 174. Катодные поляризационные кривые:
1—состав раствора: 120 г/л NaOH, 190 г/л NaCl и 1,5 г/л NaOCl при 80°; 2,3—состав раствора: 80 г/л NaOH, 170 г/л NaCl при 75°.



В нейтральном насыщенном растворе хлорида натрия равновесный потенциал первой из этих реакций составляет +0,82 в, а второй из них +1,33 в. Следовательно, на аноде с малым перенапряжением выделения кислорода должен в первую очередь выделяться кислород. Для того чтобы на аноде главным обра-

зом выделялся хлор, нужно подобрать материал анода, на котором хлор выделяется с минимальным, а кислород с максимальным перенапряжением (рис. 175).

При очень малых плотностях тока, отвечающих интервалу потенциалов +0,8—+1,3 в, на аноде будет выделяться кислород. Затем, по достижении равновесного потенциала выделения хлора начнется совместное выделение кислорода и хлора, причем с ростом плотности тока выход по току хлора будет быстро возрастать. При плотностях тока около 1000 а/м² на выделение кислорода будет расходоваться всего несколько процентов тока.

К анодным материалам, стойким в атмосфере хлора и обладающим наименьшим перенапряжением для выделения хлора и наибольшим—для кис-

лорода, в первую очередь относится платина. Из-за дороговизны последней на практике применяют исключительно аноды из углеродистого материала. Впрочем в последнее время иссле-

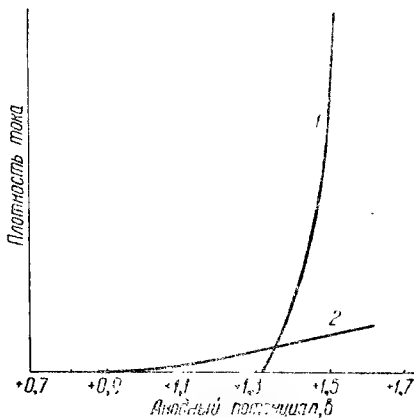


Рис. 175. Схематическое расположение анодных поляризационных кривых:

1—хлор; 2—кислород.

дается возможность применения платинированных металлических (титановых) анодов, требующих очень небольших количеств платины.

Анодные поляризационные кривые выделения хлора из раствора, содержащего 260—280 г/л NaCl, представлены на рис. 176.

Как видно из рис. 176, выделение хлора на магнетитовом аноде (кривая 4) сопровождается значительно большей анодной поляризацией, чем на графите (кривая 3). Повышение температуры уменьшает поляризацию; так, повышение температуры на 5° (кривая 2) сдвигает поляризационную кривую в сторону более электроотрицательных потенциалов примерно на 50 мВ. На платинированной платине выделение хлора сопровождается совершенно ничтожной поляризацией (кривая 1).

На величине поляризации сильно сказывается пористость графитового анода, поскольку от величины пористости зависит истинная плотность тока. Чем больше пористость, тем меньше истинная плотность тока при одной и той же «габаритной» плотности тока, рассчитываемой на единицу геометрической поверхности.

Очень существенное влияние на выход по току хлора оказывает концентрация хлорида натрия. Чем выше концентрация его, тем меньше перенапряжение выделения хлора и тем больше сдвигается его равновесный потенциал в электроотрицательную сторону. Следовательно, увеличение концентрации NaCl облегчает выделение хлора. Наоборот, в концентрированных растворах NaCl активность воды оказывается пониженной, и выделение кислорода затруднено. Зависимость выхода по току хлора от концентрации хлорида натрия показана на рис. 177. В 0,1 М растворе NaCl выделение хлора на графитовом аноде при 70° не достигает и 10%. С ростом концентрации NaCl выход по току хлора сперва быстро, а затем медленно возрастает, достигая в 5 М растворе примерно 96%. Повышение анодной плотности тока при низких концентрациях NaCl резко увеличивает выход по току хлора, а в концентрированных растворах рост выхода по току с плотностью тока проявляется значительно меньше.

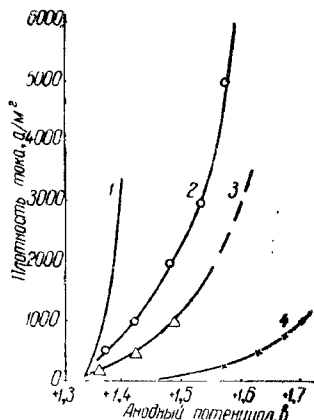
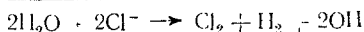
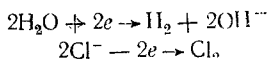


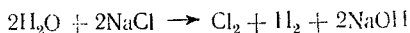
Рис. 176. Анодные поляризационные кривые выделения хлора:

1—анод—платинированная платина;
2—анод—графит, $t=80^\circ$ (данные Ф. И. Мулина); 3—анод—графит $t=75^\circ$; 4—анод магнетитовый, $t=75^\circ$ (кривые 3 и 4, по данным В. В. Стендера с сотрудниками)

Суммарный процесс разложения NaCl выражается следующим химическим уравнением:



или



Побочные реакции при электролизе NaCl. Как следует из изложенного выше, при электролизе чистого раствора NaCl на катоде выделяется только водород и образуется щелочь с выходом по току 100%. Следовательно, первичные побочные реакции на катоде отсутствуют. На аноде первичной побочной реакцией является выделение кислорода. Вторичные побочные реакции при электролизе растворов NaCl связаны с гидролизом растворенного хлора. Растворяясь в электролите, хлор взаимодействует с водой:



Образующаяся при этом хлорноватистая кислота—сильный окислитель, но весьма слабая кислота и ее образование не изменяет хода электролиза. Но как только в прианодном пространстве окажется избы-

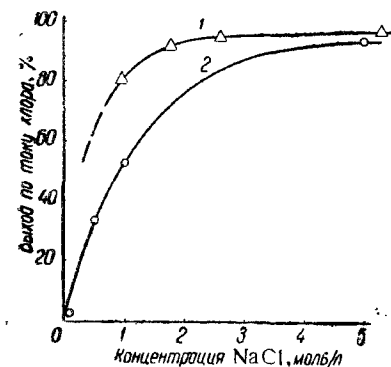
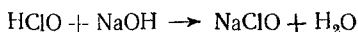


Рис. 177 Зависимость выхода по току хлора от концентрации NaCl при различных плотностях тока: 1—при 1000 а/м² (по данным П. И. Нечипоренко, П. Х. Ворошилова, Н. В. Сивоконь и В. К. Бейдина); 2—при 250 а/м² (по данным Б. Я. Сергеевой).

точная щелочность, сразу же произойдет образование гипохлорита натрия:



Гипохлорит натрия также является сильным окислителем, но в отличие от свободной кислоты значительно диссоциирован (на ионы Na^+ и ClO^-).

Ионы ClO^- на аноде довольно легко окисляются до ClO_3^- , на что расходуется значительная доля тока.

Таким образом, ионы OH^- , попадающие из катодного пространства в анодное, приводят к появлению целого ряда вторичных побочных реакций. Кроме того, в щелочной среде облегчается процесс выделения кислорода, что также приводит к снижению выхода по току хлора.

Ионы ClO_3^- , ClO^- и молекулы растворенного хлора на катоде восстанавливаются до Cl^- , снижая выход по току щелочи.

Следовательно, если при электролизе раствора NaCl требуется получить щелочь и хлор, то необходимо устранить возможность их взаимодействия. Выход по току будет зависеть от степени совершенства разделения катодных и анодных продуктов и от растворимости хлора в анолите.

Растворимость хлора в растворе NaCl уменьшается с ростом температуры и концентрации NaCl (табл. 41).

ТАБЛИЦА 41

Влияние концентрации NaCl на растворимость хлора

Концентрация NaCl , г/л	Растворимость хлора в г/л при температуре, °С			
	20	40	60	80
0	7,3	4,6	2,6	1,2
229	2,9	1,8	0,95	0,42
297	1,9	1,0	0,54	0,25

Следовательно, развитие побочных реакций, в основе которых лежит растворенный в электролите хлор, будет уменьшаться с увеличением концентрации NaCl и температуры. Это одна из причин стремления в промышленном электролизе иметь высококонцентрированный электролит.

§ 2. Теория процесса электролиза с непроточным электролитом

В первых конструкциях промышленных ванн неподвижный электролит разделялся пористой диафрагмой на катодное и анодное пространства. Диафрагма практически полностью препятствовала диффузии щелочи в анодное пространство, но не могла предотвратить перенос ионов OH^- к аноду. С ростом концентрации щелочи в катодном пространстве доля тока, переносимого ионами OH^- к аноду, увеличивается и, следовательно, выход по току падает.

Рассчитать выход по току щелочи в заданный от начала электролиза момент времени можно следующим образом.

Участие NaCl и NaOH в переносе тока пропорционально отношению их удельных электропроводностей в рассматриваемом смешанном растворе. Если вести расчет на 1 г-экв $\text{NaCl} + \text{NaOH}$, то в начале процесса в переносе тока участвует 1 г-экв NaCl . В процессе электролиза будет образовываться щелочь, которая также будет принимать участие в переносе тока. Если к заданному моменту времени образуется x г-экв NaOH , то в переносе тока будут

участвовать x г-экв NaOH и $(1-x)$ г-экв NaCl. Доля участия в переносе тока каждого из компонентов пропорциональна их удельным электропроводностям в смешанном растворе. Можно поэтому написать:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{x_1}{x_2}$$

где x_1 —удельная электропроводность NaCl в смешанном растворе;

x_2 —удельная электропроводность NaOH в том же растворе в данный момент времени.

Выражая значение x через отношение электропроводностей, получаем:

$$x = \frac{x_2}{x_2 + x_1}$$

Обозначим через n число переноса OH^- в NaOH. Если бы ток переносился только щелочью, то на каждый 1 г-экв образовавшейся у катода NaOH переносилось бы в анолит и там терялось n г-экв OH^- . Выход по току при этом равнялся бы: $\eta = 1-n$. Так как в переносе тока участвует x г-экв OH^- , то выход по току будет: $\eta = 1-xn$ или, выражая x через удельные электропроводности

$$\eta = 1 - \frac{n}{1 + \frac{x_1}{x_2}}$$

Выражая x_1 и x_2 через эквивалентные электропроводности и концентрации, имеем:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{\alpha_1 c_1 \lambda_{\infty 1}}{\alpha_2 c_2 \lambda_{\infty 2}}$$

где c_1 —концентрация NaCl;

c_2 —концентрация NaOH;

$\lambda_{\infty 1}$ и $\lambda_{\infty 2}$ —эквивалентные электропроводности NaCl и NaOH при бесконечном разбавлении. Коэффициенты α_1 и α_2 —степени диссоциации NaCl и NaOH в смешанном растворе.

По-видимому без большой погрешности можно принять для растворов NaCl и NaOH $\alpha_1 = \alpha_2$. Для NaCl и NaOH значение $\frac{\lambda_{\infty 1}}{\lambda_{\infty 2}} = 0,512$. Число переноса OH^- в NaOH равняется 0,82. Тогда, подставляя приведенные значения в формулу для выхода по току, получаем (в %):

$$\eta = \left(1 - \frac{0,82}{1 + 0,512 \frac{c_1}{c_2}} \right) 100$$

Эта формула, выведенная Ферстером и Иорре, показывает, что выход по току в данный момент уменьшается вместе со снижением концентрации NaCl и возрастанием концентрации NaOH . Так, например, в одном из кратковременных опытов для концентраций $c_1 = 2,22$ г-экв/л и $c_2 = 0,75$ г-экв/л был получен выход по току 69,3%, в то время как расчет по формуле Ферстера и Иорре дает 67,9%.

Совпадение, как видно, удовлетворительное.

Следовательно, электролизом с неподвижным электролитом нельзя добиться высокого выхода по току при получении концентрированных растворов NaOH и поэтому на практике его не применяют.

§ 3. Теория процесса электролиза с проточным электролитом

Для того чтобы воспрепятствовать переносу ионов OH^- из катодного пространства в анодное, было предложено вести электролиз с электролитом, непрерывно протекающим из анодного пространства в катодное (рис. 178). При этом направление движения электролита в порах диафрагмы будет противоположным направлению движения OH^- и скорость их перемещения (в порах диафрагмы) равна разности скоростей движения

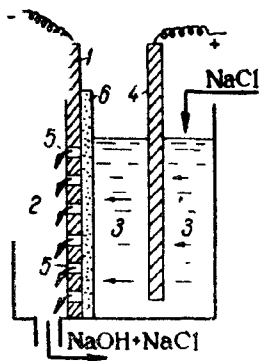


Рис. 178. Схема электролиза NaCl с твердым катодом и протоком электролита:

1—катод; 2—незаполненное катодное пространство; 3—анодит; 4—анод; 5—отверстия в катоде (перфорация); 6—диафрагма.

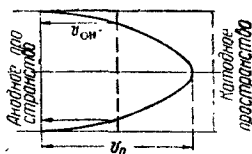


Рис. 179. Схема протекания электролита в поре диафрагмы.

OH^- под влиянием электрического поля и протекания электролита. Если скорость электролита в порах равна скорости движения OH^- , то последние в диафрагме будут как бы неподвижны и не будут переноситься в анодное пространство. Однако в порах диафрагмы скорость движения электролита не везде по сечению одинакова. Как и в любом капилляре или трубке скорость движения электролита вдоль оси v_0 наибольшая и по направлению к стенке уменьшается по параболическому закону до нуля (рис. 179). Следовательно,

вблизи стенок капилляра скорость движения электролита оказывается меньше скорости движения ионов OH^- (v_{OH^-}), и последние проникают в небольшом количестве в анодное пространство. Чем больше скорость протекания электролита, тем меньшее количество ионов OH^- проникает в анодное пространство и тем меньше потери щелочи. Но с повышением скорости протекания в катодное пространство в единицу времени проникают большие количества растворенного в анолите хлора и анионы ClO^- и ClO_3^- , которые, восстанавливаясь на катоде, забирают на себя часть тока и снижают количества образующейся на катоде щелочи. Действие этих противоположно направленных факторов приводит к тому, что выход по току в зависимости от скорости протекания электролита

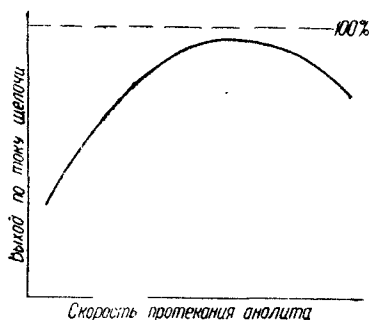


Рис. 180. Зависимость выхода по току щелочи от скорости протекания электролита через ванну.

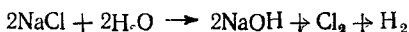
выражается сложной кривой, имеющей максимум (рис. 180). Увеличение скорости протекания электролита вначале резко повышает выход по току, затем рост выхода по току замедляется, проходит через максимум и после этого начинает несколько уменьшаться.

В ваннах с проточным электролитом выход по току щелочи всегда равен выходу по току хлора, если поступающий в ванну электролит имеет нейтральную реакцию. Действительно, в результате побочных реакций в анодном пространстве образуется либо

кислота (при выделении кислорода), либо продукты, восстанавливающиеся на катоде (ClO^- и ClO_3^-). Все они с электролитом попадают в катодное пространство, где в эквивалентном количестве нейтрализуют щелочь или берут на свое восстановление часть тока.

Если ванна питается щелочным электролитом, то избыточная щелочь нейтрализует часть образовавшейся в анодном пространстве кислоты, и выход по току щелочи оказывается выше, чем хлора. Наоборот, при питании ванны подкисленным электролитом вся кислота питающего рассола попадает в катодное пространство и там нейтрализуется. Следовательно, в этом случае выход по току щелочи будет ниже, чем хлора.

Отличительной особенностью способа с перетоком электролита является однозначное соотношение между концентрациями NaOH и NaCl в катодите. В соответствии с реакцией



на каждый эквивалент образующейся NaOH расходуется эквивалент NaCl . Степень превращения NaCl в NaOH , выраженная в процентах, называется коэффициентом *превращения*, или коэффициентом *разложения*. Кроме того, в реакции расходуется вода, так что уменьшается объем электролита и меняется его плотность, так как плотность щелочных растворов больше, чем раствора NaCl соответствующих концентраций.

Состав католита—вытекающего из ванны смешанного раствора NaCl и NaOH —в зависимости от нагрузки на ванну и скорости протекания раствора через нее при стационарном режиме электролиза может быть рассчитан.

Обозначим скорость втекания рассола в ванну Q_p в л/сек, скорость вытекания католита (щелока)— Q_k в л/сек и концентрации NaCl и NaOH в католите $c_{k\text{NaCl}}$ и $c_{k\text{NaOH}}$, а NaCl в рассоле $c_{p\text{NaCl}}$ (все в г-эquiv/л).

Тогда количество NaCl , поступающего в ванну в 1 сек., будет $Q_p \cdot c_{p\text{NaCl}}$. Это количество NaCl равно сумме грамм-эквивалентов NaCl , выходящего в единицу времени из ванны с католитом и разложившегося током. Следовательно, уравнение баланса NaCl можно представить таким образом

$$Q_p c_{p\text{NaCl}} = Q_k c_{k\text{NaCl}} + b$$

где b —количество г-эquiv NaCl , разложившегося током в 1 сек.

Количество грамм-эквивалентов разложившегося NaCl в случае питания ванны нейтральным рассолом, всегда равно количеству грамм-эквивалентов образовавшейся NaOH . Следовательно, если выход по току равен η (в долях единицы), то

$$b = \frac{I\eta}{F}$$

здесь I —нагрузка на ванну, а;

F —постоянная Фарадея.

Следовательно

$$Q_p c_{p\text{NaCl}} = Q_k c_{k\text{NaCl}} + \frac{I\eta}{F}$$

откуда концентрация хлорида натрия в вытекающем из ванны щелоке будет

$$c_{k\text{NaCl}} = \frac{Q_p}{Q_k} c_{p\text{NaCl}} - \frac{I\eta}{F Q_k}$$

Обозначим

$$\frac{Q_k}{Q_p} = W$$

где W —относительный объем католита, получающийся из единицы объема рассола—всегда меньше единицы, но с изменением скорости протекания электролита через ванну меняется не очень резко.

Подставив W в предыдущую формулу, получим:

$$c_{\text{KNaCl}} = \frac{c_{\text{PNaCl}}}{W} - \frac{I\eta}{FQ_{\text{K}}}$$

Из этого уравнения следует, что концентрация хлористого натрия в щелоче при прочих равных условиях будет уменьшаться с ростом выхода по току, нагрузки на ванну, уменьшения скорости вытекания щелока и снижения концентрации NaCl в рассоле.

Количество образовавшейся в единицу времени NaOH равно $Q_{\text{K}}c_{\text{KNaOH}}$, следовательно:

$$Q_{\text{K}}c_{\text{KNaOH}} = \frac{I\eta}{F}$$

Отсюда концентрация NaOH в вытекающем из ванны растворе равна:

$$c_{\text{KNaOH}} = \frac{I\eta}{FQ_{\text{K}}}$$

Таким образом, концентрация NaOH в католите уменьшается с увеличением скорости вытекания электролита и растет вместе с ростом амперной нагрузки и выхода по току. Связь между концентрацией NaCl и NaOH в католите (в г-экв) из этих уравнений получается непосредственной подстановкой:

$$c_{\text{KNaCl}} = \frac{c_{\text{PNaCl}}}{W} - c_{\text{KNaOH}}$$

При выводе этих формул не были учтены процессы образования гипохлорита и хлората. Их влияние на концентрации реагентов в растворе очень незначительно, и им можно пренебречь. Не

ТАБЛИЦА 42

Состав католита при различных коэффициентах превращения
(Исходный рассол содержал 5,45 г-экв/л NaCl — испарение не учтено)

Коэффициент превращения,	Удельный вес католита, г/см ³	Концентрация NaOH в католите		Концентрация NaCl в католите		Относительный объем католита
		г/л	г-экв/л	г/л	г-экв/л	
0	1,204	0	0	319	5,45	1
30	1,218	69,5	1,74	237	4,05	—
40	1,220	95	2,37	208	3,56	0,919
50	1,225	121	3,03	177	3,03	0,899
60	1,229	149	3,72	145	2,48	0,879
70	1,232	178	4,45	111	1,90	0,858
80	1,237	208	5,20	76	1,30	0,853

было учтено влияние испарения электролита на величину относительного объема католита. В современных ваннах, работающих при температурах около 90° , при расчете относительного объема католита необходимо учитывать испарение воды.

Некоторые результаты расчетов, сделанные с использованием приведенных выше формул, даны в табл. 42.

§ 4. Классификация способов электролиза с проточным электролитом

Принципиально можно осуществить электролиз как с горизонтально, так и с вертикально расположенной диафрагмой. Расположение электродов в ванне с горизонтальной диафрагмой будет также горизонтальным, а в ваннах с вертикальной диафрагмой—соответственно вертикальным.

При горизонтальном расположении фильтрующей диафрагмы происходит разделение анодного и катодного пространств и предотвращение попадания OH^- к аноду не только с помощью диафрагмы, но и благодаря разнице в плотностях растворов NaOH и NaCl . Едкий натр опускается вниз, а сверху находится раствор NaCl . Это обстоятельство приводит к более полному разделению католита от анолита и, в связи с этим, повышенному выходу по току. Однако горизонтальное расположение диафрагмы и электродов требует больших площадей пола цеха на единицу амперной нагрузки и дополнительных затрат на строительство и эксплуатацию здания электролизного отделения.

В ваннах с вертикальным расположением диафрагмы и электродов отказались от принципа расслоения электролита по плотностям. Отделение анолита от католита и препятствование проникновению OH^- в анодное пространство осуществляется только с помощью фильтрующей диафрагмы.

Катодное пространство в работающих ваннах с вертикальной фильтрующей диафрагмой может быть заполнено электролитом (раствор $\text{NaCl} + \text{NaOH}$) или оставаться пустым. В последнем случае щелочной раствор стекает по катоду и удаляется из ванны снизу.

§ 5. Аноды, катоды и диафрагмы в хлорных ваннах с твердым катодом

Аноды должны отличаться достаточной стойкостью в условиях хлорного электролиза, обладать невысоким перенапряжением для хлора и быть дешевыми. Для решения различных конструктивных задач желательна простота механической обработки анодного материала и достаточная его прочность. В первых конструкциях хлорных ванн применялись аноды из тонкой платиновой сетки. Несмотря на стойкость платины и низкое перенапряжение на ней

хлора, платиновые аноды слишком дороги и ныне не применяются. Платиновые аноды были заменены угольными, вытесненными в дальнейшем анодами из искусственного графита.

Сравнительная характеристика некоторых свойств угольных и графитовых электродов приведена в табл. 43.

ТАБЛИЦА 43

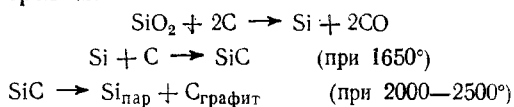
Характеристика графитовых и угольных анодов

Характеристика электродов Материал электрода	Удельное со- противление, ом·см ⁻¹	Допускаемая плотность тока, а/см ²	Содержание зола, %	Потери при электролизе, г/а·ч
Анод из искусственного графита	0,001— —0,0007	25	1	0,055
Угольный анод	0,003— —0,004	7	5	0,176

Механическая обработка угольных электродов более трудна, чем графитовых

Наряду с указанными материалами был предложен в качестве универсального анода для электролиза NaCl и для многих других водных растворов магнетитовый электрод. Магнетит обладает электронной проводимостью, магнитными свойствами и встречается в природе в виде магнитной железной руды. Искусственный магнетит получается переплавкой в электрической печи высококачественных железных руд или колчеданных огарков, состав его близок к формуле Fe₃O₄, но с небольшим избытком FeO. Потом отливкой готовят электроды необходимой формы. Магнетит отличается большой химической стойкостью, но обладает высоким удельным сопротивлением (0,03—1,3 ом), хрупкостью, высоким пере-напряжением для хлора (рис. 176) и трудно поддается механической обработке. Из-за этих недостатков магнетитовые аноды не нашли широкого промышленного применения.

Получение искусственного графита (графитированных электродов) основано на рекристаллизации обычных углеродистых материалов в электрических печах сопротивления при 2000—2500°. Высокодисперсные формы углерода: сажа, древесный и животный угли—трудно графитируются. Metallургический, нефтяной, ретортный коксы и антрациты графитируются значительно легче. Попутно с графитированием происходит испарение компонентов зола. Основные реакции процесса можно представить следующим образом:



Электроды для хлорного производства формируют из измельченного кокса и антрацита со связкой из пека и смолы. Проводится предварительный обжиг при 1350° в муфельных печах, обогреваемых газом или пылеугольными горелками, после чего изделия загружаются в электрическую печь, где сами являются телом сопротивления и подвергаются графитированию при $2000\text{--}2500^{\circ}$. Использование естественного графита для изготовления электродов с обжигом их при $1250\text{--}1350^{\circ}$ не дает материала высокого качества. Графитированные электроды можно подвергать разнообразной обработке на станках: распиливанию, сверлению, винтовой резьбе.

В пределах температур, при которых проводится хлорный электролиз ($70\text{--}90^{\circ}$), углерод по отношению к хлору оказывается вполне стойким. Разрушение угольных или графитовых анодов происходит вследствие окисления выделяющимся совместно с хлором кислородом. Содержание CO_2 в отходящем газе при применении графитированных анодов достигает $1,0\text{--}1,5\%$ (при содержании Cl_2 $95\text{--}97\%$). Рассмотрение поляризационных кривых для выделения Cl_2 и O_2 на графите показывает, что при малых плотностях тока создаются благоприятные условия для выделения O_2 (рис. 175).

Пористость графитированных электродов достигает $20\text{--}25\%$. При электролизе поры заполняются электролитом и электролиз идет не только на поверхности электрода, но также и в глубине пор. Так как диффузия в узких порах затруднена, то в глубине пор концентрация NaCl значительно падает и создаются благоприятные условия для разряда кислорода. Для увеличения стойкости анодов, предлагается пропитывать их смолами или высыхающими маслами. При этом уменьшается пористость, уменьшается и количество CO_2 в газе.

Наилучшие результаты дает пропитка льняным маслом. Старый способ пропитки заключается в следующем. Пропитанный электрод выдерживают на воздухе (для стекания избытка масла) и обрабатывают в воде током хлора, сначала при комнатной температуре, а затем при подогреве до $80\text{--}90^{\circ}$. После этого электроды выдерживают на складе 2—3 месяца. Расход льняного масла при этом способе пропитки достигает 10% от веса графита. В последнее время разработан способ пропитки электродов раствором льняного масла в четыреххлористом углероде. Электроды помещают в аппарат для пропитки, в котором вакуум-насосом создают разрежение для удаления воздуха из пор графита.

Затем в аппарат подают 15% раствор льняного масла в четыреххлористом углероде. Пропитка продолжается 1 час, после чего этот раствор сливают и в паровую рубашку пропиточного аппарата подают пар. Электроды нагревают до 80° и выдерживают при этой температуре в течение 3 час. при остаточном давлении в аппарате $250\text{--}300$ мм рт. ст. При этом происходит отгонка

четырёххлористого углерода, который улавливается в конденсаторе.

Этот метод пропитки значительно быстрее описанного выше, а расход льняного масла составляет всего 2,5—3% от веса электродов. Пропитка анодов увеличивает срок их службы примерно в $1\frac{1}{2}$ раза, однако при этом обнаруживается увеличение анодного потенциала на 0,15—0,20 в. Повышение потенциала анода в результате пропитки связано с уменьшением истинной поверхности в результате закупоривания глубинных частей пор. Поверхность пор на небольшом удалении от наружной поверхности в процессе электролиза освобождается от масла, которое при высоких анодных потенциалах вытесняется дипольными молекулами воды.

Следует также отметить, что пропитка электродов—сложная операция. Если пропитку осуществляют с отклонением от оптимального режима, то происходит интенсивный переход масла в электролит. Срок службы анодов при этом оказывается таким же, как и в отсутствие пропитки, а щелочь загрязняется льняным маслом.

В конструкциях ванн, где подвод тока к анодам осуществляется графитовыми стержнями, подходящими через крышку ванны, обязательной является пропитка выступающей части токопроводов расплавленным парафином. Это делается для того, чтобы воспрепятствовать капиллярному подъему электролита по порам, увеличивающему переходное сопротивление между графитом и распределительными шинами в результате коррозии контактов.

Катоды. Для изготовления твердых катодов применяют малоуглеродистую сталь, предварительно подвергнутую пескоструйной обработке.

Гальваническое осаждение на катоде никель-сернистого покрытия (стр. 357) снижает потенциал катода при одинаковых условиях примерно на 0,2 в. Катоды хлорных ванн изготовляют в виде перфорированных листов или сетчатыми.

Диафрагмы. При электролизе растворов NaCl в ваннах с твердыми катодами, катодные и анодные пространства разделяются диафрагмами.

Основными требованиями, предъявляемыми к диафрагмам, являются химическая стойкость в условиях хлорного электролиза и небольшое сопротивление для электрического тока. Для современных конструкций хлорных ванн с проточным электролитом диафрагма должна иметь определенную «протекаемость» и не быть дорогой.

Диафрагмы изготовляют из не проводящих ток материалов. Прохождение тока становится возможным лишь после заполнения пор электролитом. Сопротивление пропитанной электролитом диафрагмы вычисляют по формуле

$$R = \frac{\rho d \alpha}{S \sigma}$$

где ρ —удельное сопротивление электролита, $\text{ом} \cdot \text{см}$;
 d —толщина диафрагмы, см ;
 α —коэффициент извилистости пор;
 S —площадь, см^2 ;
 σ —объемная пористость, доли единицы.

Коэффициент α представляет собой отношение количества вещества, продиффундировавшего через диафрагму, к тому количеству, которое продиффундировало бы, если поры диафрагмы были прямолинейны и перпендикулярны ее плоскостям. Электрическое сопротивление диафрагм характеризуется отношением сопротивления диафрагмы, пропитанной электролитом, к сопротивлению слоя свободного электролита той же толщины.

Протекаемость диафрагмы (в $\text{см}^3/\text{час}$) определяется по уравнению

$$v = \frac{Sh}{d\eta} k$$

где S —площадь, см^2 ;
 h —гидростатическое давление, см вод. ст. ;
 d —толщина диафрагмы, см ;
 η —вязкость электролита, сн ;
 k —коэффициент протекаемости представляет собой количество см^3 , протекающих в течение часа через 1 дм^2 диафрагмы толщиной 1 см при гидростатическом давлении 1 см вод. ст. и вязкости 1 сн .

Первые диафрагмы, применявшиеся в хлорном электролизе, изготовлялись из портландцемента. Для повышения пористости цемент замешивали на концентрированном растворе поваренной соли с добавкой в некоторых случаях соляной кислоты. После схватывания цемента диафрагмы промывали водой, на месте растворившихся кристаллов NaCl образовывались поры. Пористость полученных пластин 45—50%. Отношение удельного сопротивления диафрагмы (пропитанной рассолом) к удельному сопротивлению рассола 6—10. Минимальная толщина изготовлявшихся диафрагм 12—15 мм. В настоящее время применяют диафрагмы из асбеста.

В природе встречаются различные разновидности асбестовых минералов. Наилучшим для хлорного электролиза является кислотостойкий, или голубой асбест. Голубой асбест изготовляют из минерала крокидолита, состав его выражается формулой: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 4\text{FeSiO}_3$.

Хорошими свойствами обладает асбест из минерала антофилита $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$. Меньшей стойкостью отличается хризотилковый асбест $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, более пригодный в щелочных растворах. В зависимости от конструкции ванн, асбест применяется в виде асбестового картона, полотна или непосредственно в виде волокон.

Для асбестового картона толщиной 1,2 мм при гидростатическом давлении 1 см количество протекающего рассола через 1 дм² составляет 1,5—2,5 см³ в 1 час.

Протекаемость асбестовой диафрагмы во время эксплуатации ванн не остается постоянной, она постепенно уменьшается, вначале быстро вследствие набухания волокна, в дальнейшем более медленно, благодаря заполнению пор основными соединениями Са, Mg и твердыми взвешенными в растворе частицами.

§ 6. Конструкции хлорных ванн с твердым катодом

Ванна с непроточным электролитом. Одной из первых конструкций ванн с твердым катодом, получивших в свое время значительное промышленное применение, была хлорная ванна «Грисгейм-электрон» (рис. 181). В железном баке размером 3,8 × 3,1 м и высотой 0,87 м установлено 12 анодных ячеек, представлявших собой железные ящики, изолированные слоем цемента. В боковые стенки ящиков вставлено по 6 цементных диафрагм размером 365 × 650 мм. Внутри ячейки расположены, против диафрагм, 6 плоских угольных анодов. В центре ячейки устанавливали керамиковый сосуд с дырчатыми стенками, постоянно наполненный твердой поваренной солью. Сверху анодная ячейка герметически закрывалась цементной крышкой с отверстием для выхода хлора. Катодами служили внутренние стенки бака и листы железа, установленные вокруг анодных ячеек. В среднее пространство между двумя рядами анодных ячеек помещали греющий паровой барабан. Сверху среднее пространство перекрывалось железной крышкой, под которой собирался выделяющийся на катодах водород. Ванны работали при нагрузке 2200—3000 а и при температуре 85°. Работа была периодической. При пуске катодные и анодные пространства заполняли концентрированным рассолом, через 3 суток, при накоплении в катодите 45—50 г/л NaOH и остаточном содержании NaCl 260 г/л его выливали и направляли на выпарку. Анодный газ содержал 35—40% Cl₂, 4,0—4,5% CO₂ и примесь H₂.

Ванны работали с анодной плотностью тока 200 а/м², при напряжении 3,7—4,2 в (из них около 1,0 в падало на диафрагму) и с выходом по току 65—70%. При этих условиях расход энергии составлял 4100—4600 квт·ч на 1 т хлора. При попытках получить более концентрированные растворы наблюдалось резкое падение выхода по току. В анолите обнаруживалось заметное содержание NaClO₃.

Ванны с проточным электролитом и горизонтальной диафрагмой. Наиболее распространенной конструкцией этого типа является ванна Сименс—Биллитера (рис. 182). Прямоугольный железный корпус ванны размером 5700 × 1480 мм и высотой 345 мм установлен горизонтально на стеклянных или фарфоровых изоляторах.

Внутренние боковые стенки футерованы керамическими плитками на цементном растворе. На расстоянии 60 мм от дна натянута на раму железная сетка с отверстиями размером около 0,4 см².

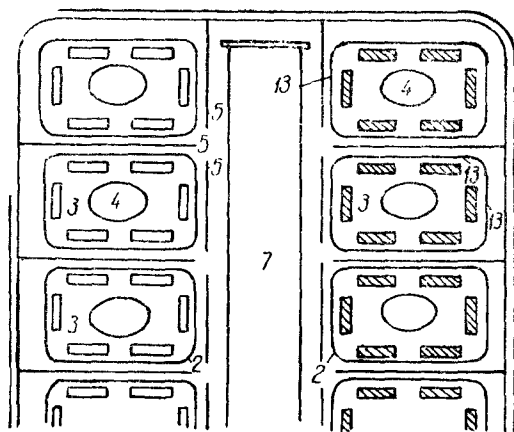
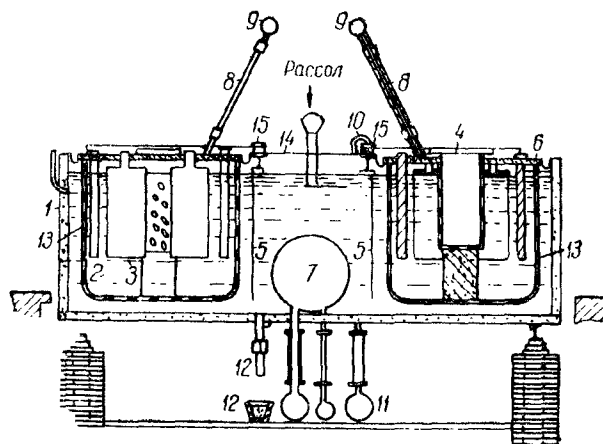


рис. 181. Хлорная ванна с непроточным электролитом «Грисгейм-электрол»:

— корпус ванны с теплоизоляцией; 2—анодный ящик; 3—угольный анод; 4—керамиковый горшок; 5—железные перегородки; 6—цементная крышка; 7—труба для ввода пара; 8—керамиковый трубопровод для хлора; 9—сборный коллектор для хлора; 10—трубопровод для водорода; 11—сборный коллектор для водорода; 12—отвод для стока щелочи; 13—плоская цементная диафрагма; 14—железная крышка; 15—медная шина.

сетка является катодом и поддерживает диафрагму, представляющую собой асбестовое полотно, на которое сверху наносится слой из смеси $BaSO_4$ и асбестового волокна толщиной около 8 мм.

10 мм. Катодное пространство (между сеткой и дном ванны) заполнено водородом. Стекающий с катода на дно ванны щелок выпускается через сифонную трубу с капельницей. На расстоянии 60 мм над катодной сеткой располагается 26 графитовых анодов, представляющих собой плиты размером 1000×180 мм при

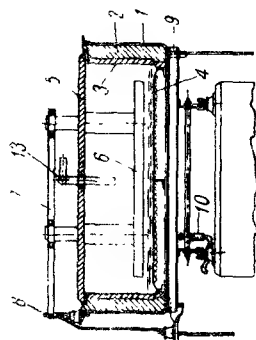
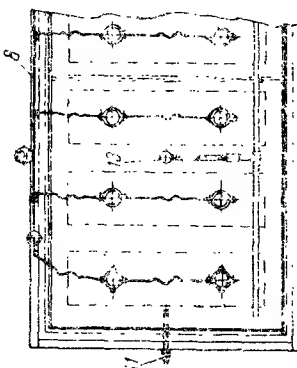
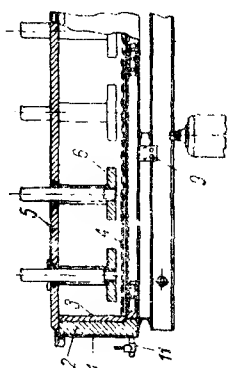
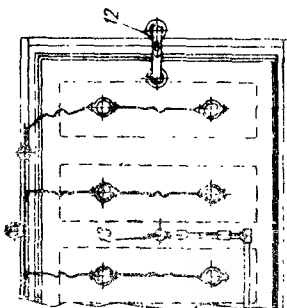
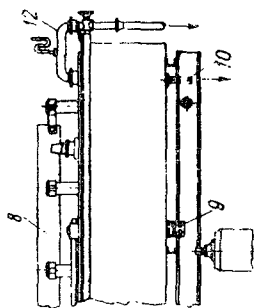


Рис. 182. Ванна Сименса —
Билантера:

1—стальной корпус; 2—бетонная футеровка; 3—керамическая плита; 4—проводящая катодная сетка; 5—крышка ванны из керамических плит; 6—графитовый анод; 7—соединительная шина; 8—анодная шина; 9—катодная шина; 10—труба для отвода электролитической щелочи; 11—труба для удаления водорода; 12—труба для отвода хлора; 13—ввод рассола.



толщине 50 мм. Каждый анод поддерживается двумя круглыми графитовыми стержнями толщиной 65 мм и длиной 375 мм, пропускаемыми через керамические крышки, закрывающие ванну.

Сила тока на ванне 2200 а, напряжение 3,7—4,2 в. Выход по току 92—94%. Расход энергии около 3250 квт·ч на 1 т хлора.

Изменяя уровень рассола в ванне и давление водорода в катодном пространстве, можно регулировать количество протекающего рассола. Температура электролита около 70° . Щелок содержит 120—135 г/л NaOH и 150—165 г/л NaCl. Во избежание утечек тока щелок выпускается через капельницу. Анодный газ содержит: 97% Cl_2 ; 1—1,5% CO_2 ; 0,3—0,5% H_2 .

За последние годы горизонтальная ванна была усовершенствована. Плоская катодная сетка заменена зигзагообразной. Аноды, в связи с этим, применяются не плоские, а трехгранного сечения, с острым ребром, обращенным вниз. Кроме того, ванны снабжаются приспособлениями, позволяющими опускать аноды по мере их износа, сохраняя, таким путем, постоянное межэлектродное расстояние.

Эти усовершенствования, а также уменьшение межэлектродного расстояния позволили создать ванну с амперной нагрузкой до 15 000 а. Недостатком горизонтальных ванн является большая величина удельных капитальных затрат на оборудование и здание.

Ванны с проточным электролитом и вертикальной диафрагмой. Наиболее распространены круглые ванны с вертикальной диафрагмой: Гиббса, Ворса, X-2, X-3, K-3, БГК-12 и др.

Ванна X-2 представляет собой цилиндрический железный кожух диаметром 660 мм и высотой 910 мм (рис. 183). Внутри кожуха установлен цилиндрический катод из перфорированного железного листа толщиной 1,5 мм, диаметром 580 мм и высотой 860 мм.

Катодный цилиндр имеет круглое дно из смеси асбеста с цементом. Верхняя часть катодного цилиндра закрывается конической крышкой из той же асбоцементной массы. Кольцевое пространство между внутренней стенкой кожуха и катодом сверху закрыто асбоцементным кольцом. Коническая крышка имеет по окружности 24 круглых отверстия, через которые пропущены головки 24 графитовых электродов квадратного сечения 51×51 мм и длиной 920 мм. При помощи свинцовых гаек аноды закреплены в крышке. На внутреннюю поверхность перфорированного катодного цилиндра накладывается диафрагма из тонкого асбестового картона. Во внутреннее, анодное, пространство непрерывно подается рассол. Внешнее, кольцевое пространство (катодное) заполнено водородом и не содержит раствора.

Образующийся на катоде щелок стекает вниз и выпускается через трубку с капельницей.

Ванна X-2 работает с нагрузкой 1000 а при плотности тока на катоде 700 а/м^2 . Напряжение 3,5—3,8 в, температура рассола $70—75^{\circ}$. Состав щелока: 100—110 г/л NaOH, 180—195 г/л NaCl и 0,7—0,8 г/л NaClO_3 . Анодный газ содержит 93—96% Cl_2 и 0,8—1,5% CO_2 . Выход по току 91—95%. Расход электроэнергии (постоянный ток) на 1 т 100% NaOH составляет 2750 квт-ч.

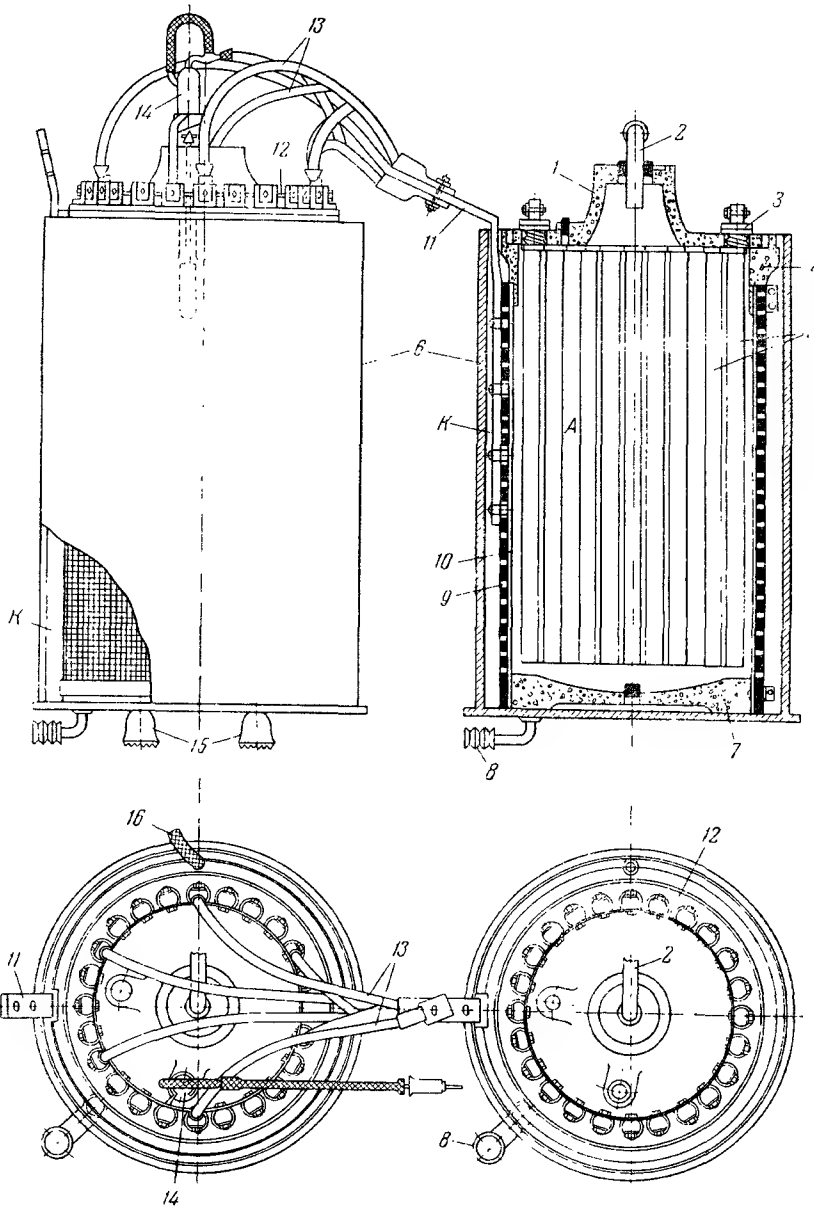


Рис. 183. Ванна X-2:

1—асбоцементная крышка; 2—трубка для отвода хлора; 3—гайки; 4—асбоцементное кольцо; 5—графитовые аноды; 6—кожух; 7—цементное днище; 8—капельница; 9—катодный цилиндр; 10—диафрагма; 11—катодная шина; 12—анодная шина; 13—«пауки»; 14—автоматический питатель; 15—изоляторы; 16—трубка для удаления водорода; А—анодное пространство; К—катодное пространство.

Ванна отличается простотой, невысокой стоимостью. Площадь, необходимая для одной ванны (с проходами), составляет 1,4 м².

В описанной конструкции аноды работают в основном с одной стороны, большой внутренний объем анодного пространства не используется. В усовершенствованной ванне Х-3 установлен второй катодный цилиндр меньшего диаметра, обеспечивающий работу внутренних сторон анодов. Анолит при этом заполняет лишь кольцевое пространство между двумя катодными цилиндрами. При этой же катодной плотности тока, за счет увеличения катодной поверхности, нагрузку можно увеличить до 1800 а или же, работая с прежней нагрузкой, снизить напряжение до 3,3—3,4 в. Возможно и дальнейшее усовершенствование ванны с установкой третьего катодного цилиндра и добавочных внутренних анодов (ванна К-3). В этих условиях возможно доведение нагрузки круглой ванны до 2000 а при напряжении 3,35 в и температуре 80—85°. С целью еще более полного использования пространства цилиндрической ванны создана конструкция с четырьмя катодами и двумя рядами анодов между ними (рис. 184).

Для удаления водорода из кольцевого пространства между вторым и третьим катодом и из цилиндрического пространства, внутри четвертого катода в ванне монтируется опрокинутая гребенка 5 из сообщающихся труб с верхними открытыми концами. Ванна может работать с заполненным катодным пространством. Такие ванны позволяют через 2—3 дня после пуска получать электролитическую щелочь, содержащую 90—

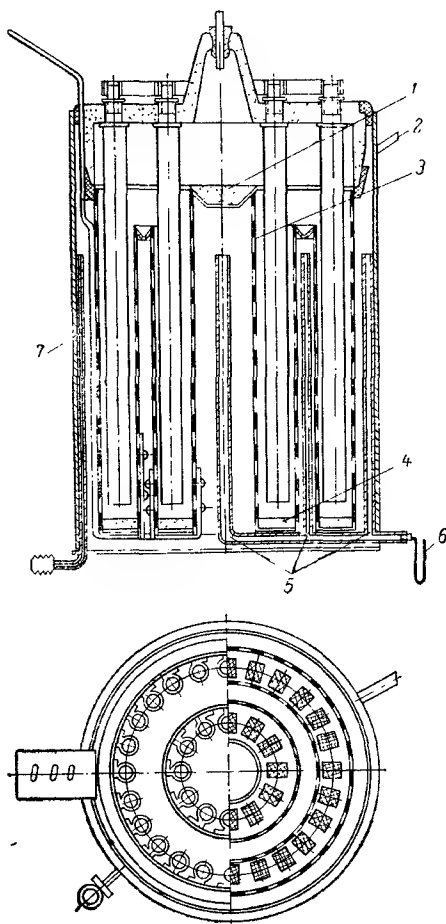


Рис. 184. Ванна БГК-12:

1 - крышка внутреннего катода; 2 - трубка для удаления водорода из ванны; 3 - внутренний (четвертый) катод; 4 - кольцевое дно между третьим и четвертым катодами; 5 - гребенка (трубки) для удаления водорода из пространства между катодами; 6 - гидравлический затвор; 7 - трубка для слива электролитической щелочи.

95 г/л NaOH. В ваннах же с незаполненным катодным пространством процесс формирования диафрагмы весьма длителен, и получение в них щелочи указанной концентрации возможно лишь через 15—30 дней после пуска ванны.

Средние показатели ванны БГК-12:

Нагрузка на ванну, a	2200
Плотность тока на катоде, a/m^2	625
Среднее напряжение, v	3,35
Расход электроэнергии (постоянный ток) на 1 m 100%-ного NaOH, $квт-ч$	2410
Средний выход по току, %	93,0
Концентрация NaOH в электролитической щелочи, г/л	115
Содержание Cl_2 в газе, %	95—97
Срок службы, месяцы:	
диафрагмы	6—8
анодов	6—8

Ванны БГК-12 в свое время получили довольно широкое распространение. На некоторых заводах они работают и в настоящее время.

Были созданы также разные конструкции шестикатодной ванны с тремя рядами графитовых анодов. Лучшие конструкции таких ванн позволяют работать со средней нагрузкой примерно 3800 a при напряжении 3,34 v и выходе по току 95,5%.

Однако создание на базе ванны Х-2 более мощных ванн не может полностью решить проблему интенсификации процесса электролиза.

Для современных крупных хлорных заводов необходимы более мощные ванны с амперной нагрузкой выше 15 000 a . Такие мощные ванны конструируются обычно с вертикальными электродами и так называемыми насосанными диафрагмами.

За границей широкое распространение получила ванна Хукера (рис. 185) (имеется несколько типов на разную амперную нагрузку от 10 000 до 30 000 a). Днище ванны имеет форму прямоугольного корыта, в котором залиты свинцом нижние концы графитовых анодов 2 и медный стержень 14, служащий для подвода тока через слой свинца 5 ко всем анодам. Свинец сверху покрыт слоем асфальта для защиты от действия хлора, растворенного в анолите. Графитовые аноды 2 (пластины толщиной 32 mm и шириной 150 mm) устанавливаются в ванне рядами по 3 в каждом, количество анодов—90. Шаг между рядами анодов составляет 76 mm , таким образом, между соседними рядами образуются коридоры шириной 44 mm .

Катод 3 представляет собой стальную раму, внутри которой на каркасе смонтирован ряд плоских карманов из толстой стальной сетки. Ширина карманов 20 mm , они расположены таким об-

разом, чтобы при установке катода на днище ванны карманы поместились точно между рядами электродов.

Асбестовая диафрагма насасывается на сложную и развитую поверхность катода.

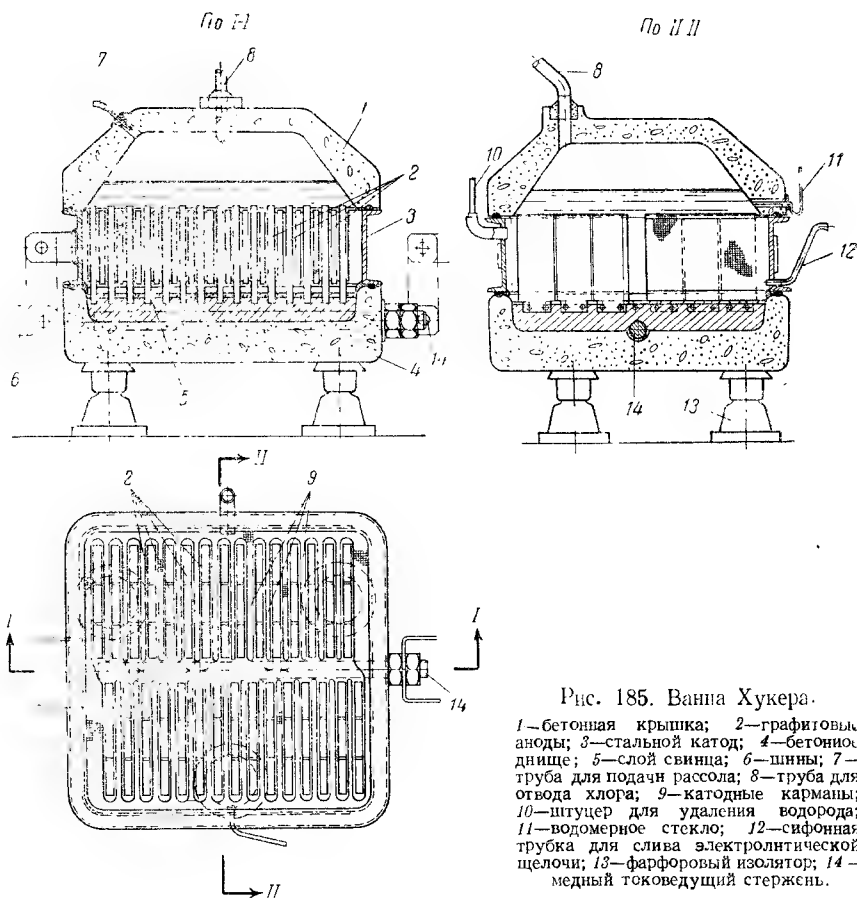


Рис. 185. Ванна Хукера.

1—бетонная крышка; 2—графитовые аноды; 3—стальной катод; 4—бетонное днище; 5—слой свинца; 6—шины; 7—труба для подачи рассола; 8—труба для отвода хлора; 9—катодные карманы; 10—шгуцер для удаления водорода; 11—водомерное стекло; 12—сифонная трубка для слива электролитической щелочи; 13—фарфоровый изолятор; 14—медный токоведущий стержень.

Уровень рассола в ванне, контролируемый при помощи водомерного стекла 11, поддерживают выше стыка между рамой и крышкой. Стыки между днищем и рамой и между крышкой и рамой уплотняются при помощи прокладок. Металлическая рама катода служит токоподводящим элементом ванны. От катода ток отводится по медным шинам, присоединенным к раме, а от нее—к залитому свинцом токоведущему медному стержню 14 следующей ванны, и затем через слой свинца—к графитовым электродам ванны. Таким образом, ванна имеет нижний токоподвод к анодам.

В ванне Хукера типа S высота катодной рамы и катодов равна 300 мм. Нагрузка на ванну при плотности тока 980 а/м² составляет 10 000 а.

В ванне Хукера типа S-3В высота катодной рамы и катодных карманов, а также рабочей части графитовых электродов увеличена до 600 мм. При плотности тока 980 а/м² ванна работает с нагрузкой 20 000 а. Эта же ванна при плотности тока 1300 а/м² работает с нагрузкой 27 000 а. Общая высота ванны с катодом высотой 300 мм составляет около 1300 мм, с катодом высотой 600 мм — около 1600 мм. Ванна Хукера работает при 94—97°. Диафрагма в ванне используется в течение 3—4 месяцев, после чего производят смену катода и устанавливают катод с новой диафрагмой. Аноды пропитывают льняным маслом; несмотря на небольшую толщину, они служат в течение 3—4 циклов, т. е. около 12 месяцев. Показатели работы ванн Хукера типов S и S-3В следующие:

	Ванна S	Ванна S-3В
Нагрузка на ванну, а	10000	27000
Поверхность анодов, м ²	10,2	20,4
Плотность тока на аноде, а/м ²	980	1330
Среднее напряжение, в	3,75	3,83
Выход по току, %	96	96
Расход электроэнергии (постоянный ток) на 1 т 100%-ного NaOH, квт-ч	2620	2680
Ширина, мм	1370	1480
Длина, мм	1520	1520
Срок службы анодов, месяцы	12	10
Расход графита на 1 т, кг	2,60	2,05

Первой отечественной ванной с осажденной диафрагмой является ванна БГК-13*, работающая при нагрузке 5000 а. Ванна устанавливается на фундаментах такой же площади, что и ванна X-2 на 1000 а.

Корпус ванны БГК-13 (рис. 186) представляет собой прямоугольный кожух 6 площадью 615×690 мм и высотой 1140 мм, к которому изнутри приварен каркас и натянутый на нем сетчатый катод 7.

Кожух и каркас являются токоведущими элементами ванны. Катод ванны в плане имеет вид гребенки, образованной плоскими пустотелыми выступами (катодные карманы), доходящими почти до середины ванны. В промежутках между катодными карманами располагаются графитовые аноды 3 (толщина 50 мм, ширина 250 мм, длина 1000 мм). В ванне размещено два ряда анодов по 7 в каждом ряду. Общая рабочая поверхность анодов 6,15 м², поверхность катода 6,80 м². Таким образом, катодная плотность тока составляет 735 а/м², анодная—820 а/м². Верхний край като-

* Описание отечественных хлорных ванн дано по книге Л. С. Генина, Электролиз растворов поваренной соли, Госхимиздат, 1960.

да и диафрагмы находится на 130 мм ниже верхнего края кожуха. Показатели работы ванны БГК-13:

Нагрузка на ванну, a	5000
Плотность тока, a/m^2 :	
на катоде	735
на аноде	820
Среднее напряжение, v	3.35
Средний выход по току, %	94,0—95,0
Концентрация NaOH в электролитической щелочи, г/л	110—125
Содержание Cl_2 в газе, %	96—98
Срок службы, месяцы:	
диафрагмы	7—9
графита	7—9

Более мощной является ванна БГК-17/20 (рис. 187), работающая с нагрузкой 20 000 a , причем имеется возможность поднять нагрузку до 30 000 a .

Днище ванны представляет собой стальное прямоугольное корыто с бортами высотой примерно 120 мм. В нем вертикально установлены 56 графитовых анодов 2 (пластины шириной 250 мм, толщиной 50 мм). Днище служит токоведущим элементом для подвода тока к анодам. Днище ванны и контакт (металл—графит) на нижних концах графитовых электродов защищены от действия анолита слоями специального битумного состава и бетона, которыми заливают торцы анодов.

Катод выполнен в виде сварной стальной рамы (размеры в плане 1600×1400 мм) без крышки и дна. Рама имеет стальные выступы для соединения с днищем следующей ванны. Стенки катода служат токоведущими элементами для подвода тока к катодной сетке. Стальная сетка, образующая катодную поверхность, смонтирована на каркасах 8, которые служат токоподводящими элементами и приварены к стенкам катода в виде плоских катодных карманов, образующих гребенки. Карманы имеют толщину 20 мм и после установки катода на днище размещаются точно между широкими сторонами соседних анодов. Расстояние между поверхностями катодов и анодов составляет 12 мм. На сетчатую поверхность катода насасывается асбестовая диафрагма. Аноды расположены в 4 ряда между катодными карманами. Внутреннее пространство карманов представляет собой катодное пространство, в котором собирается водород и находится электролитическая щелочь.

Общая катодная поверхность в ванне БГК-17/20 равна 33 m^2 . При нагрузке 20 000 a плотность тока на катоде составляет 600 a/m^2 , при нагрузке 30 000 a достигает 900 a/m^2 . Независимо от продолжительности работы ванны, в нее подается постоянное количество рассола, необходимое для получения электролитической щелочи, содержащей 130—140 г/л NaOH.

По мере уменьшения протекаемости диафрагмы уровень анолита в ванне (при подаче постоянного количества питающего рас-

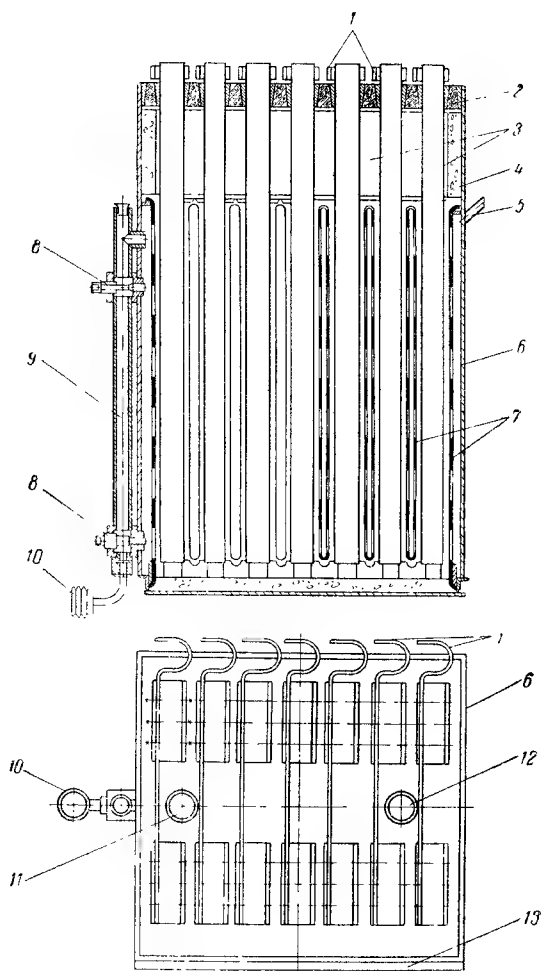


Рис. 186. Ванна БГК-13:

1—медные анодные шинки; 2—асбестоцементная крышка; 3—графитовые аноды; 4—бетонная футеровка; 5—штуцер для удаления водорода; 6—кожух; 7—сетчатый катод; 8—запорные устройства для регулирования слива электролитической щелочи; 9—трубка для слива электролитической щелочи; 10—капельница; 11—штуцер для ввода рассола; 12—штуцер для отвода хлора; 13—катодная шина.

сола) постепенно повышается. Когда уровень анолита достигнет предельной величины и приблизится к верхней части крышки, некоторое время еще можно поддерживать нормальную проте-

каемость диафрагмы путем понижения уровня электролитической щелочи в катодном пространстве.

После того, как концентрация электролитической щелочи превысит 140—150 г/л NaOH, ванну выключают и промывают диа-

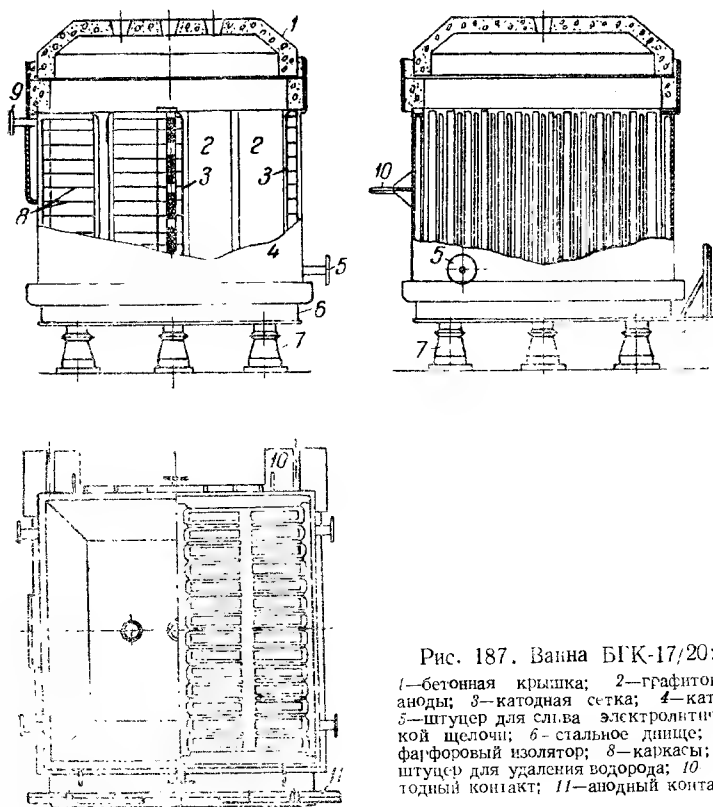


Рис. 187. Ванна БГК-17/20:

1—бетонная крышка; 2—графитовые аноды; 3—катодная сетка; 4—катод; 5—штуцер для слива электролитической щелочи; 6—стальное дно; 7—фарфоровый изолятор; 8—каркасы; 9—штуцер для удаления водорода; 10—катодный контакт; 11—анодный контакт.

фрагму или производят разборку ванны с заменой использованного катода другим катодом с новой осажденной диафрагмой.

Продолжительность одного цикла работы диафрагмы составляет 4—6 месяцев.

Графитовые электроды используются в течение 2—3 циклов, т. е. 10—16 месяцев.

Показатели работы ванны БГК-17:

Нагрузка на ванну, a	20000—30000
Плотность тока на катоде, a/m^2	600—900
Среднее напряжение, v	3,3—3,6
Выход по току, %	94—96
Концентрация NaOH в электролитической щелочи, г/л	130—140

Концентрация Cl_2 в газе, %	98,5—99,0
Концентрация водорода, %	99,0—99,5
Удельный расход графита на 1 <i>т</i> 100%-ного NaOH, кг	5—6
Расход материалов на 1000 <i>а</i> нагрузки, кг:	
стали	145—125
меди	10,0—9,0
Срок службы анодов, месяцы	10—16

Внешний вид ванны БГК-17/20 изображен на рис. 188.

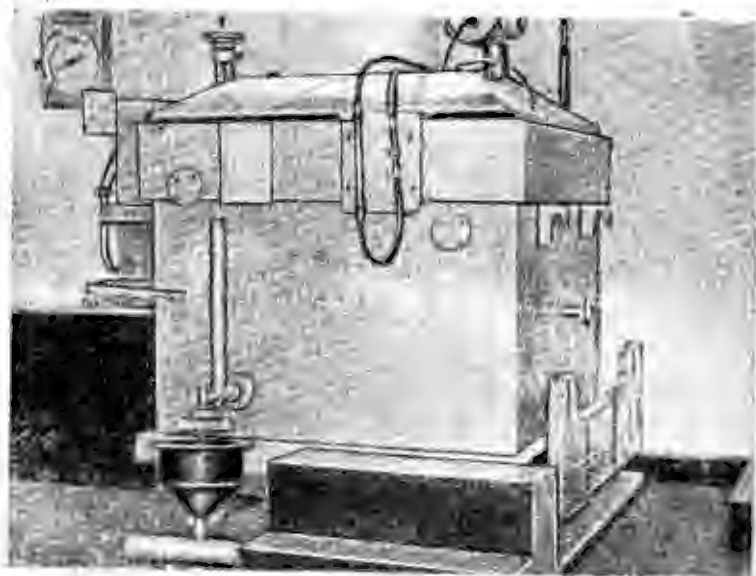


Рис. 188. Внешний вид ванны БГК-17/20.

§ 7. Приготовление электролита для электролиза и его очистка

Хлорид натрия хорошо растворяется в воде, причем с изменением температуры растворимость меняется незначительно. В табл. 44 приведены концентрации хлорида натрия в насыщенных растворах при различных температурах.

Небольшое изменение растворимости с температурой для практики очень существенно, так как позволяет работать с растворами, близкими к насыщенным (~ 310 г/л), не опасаясь кристаллизации NaCl в трубопроводах, находящихся при более низких температурах, чем рабочая температура при электролизе.

Рассол, поступающий из скважин при извлечении подземных рассолов или при подземном растворении твердой соли, содержит значительное количество примесей и не может непосредственно

Растворимость NaCl при различных температурах

Температура, °С	Концентрация NaCl		Плотность при 20°, г/см³	Температура, °С	Концентрация NaCl		Плотность при 20°, г/см³
	%	г/л			%	г/л	
-14	24,4	290	1,183	50	26,9	319	—
0	26,3	315	1,198	80	27,5	323	—
20	26,4	317	1,200	100	28,1	328	—

направляться на электролиз. Равным образом загрязнены и рассолы, получаемые растворением твердой соли на площадке завода.

Перед подачей в электролизеры рассол очищают от Mg^{2+} , Ca^{2+} , а в некоторых случаях и от SO_4^{2-} , оказывающих вредное влияние на ход электролиза. Допустимое содержание Ca^{2+} 0,005 г/л, Mg^{2+} 0,001 г/л, остаточная щелочность после осаждения примесей не должна превышать 0,3 г/л (в расчете на NaOH).

Выделение Ca^{2+} из раствора производится в форме малорастворимого $CaCO_3$ путем добавки раствора кальцинированной соды.

Осаждение Mg^{2+} ведут раствором NaOH. При этом образуется малорастворимая гидроокись магния $Mg(OH)_2$.

Образующиеся гидроокись магния и карбонат кальция отфильтровывают и затем раствор подкисляют соляной кислотой для нейтрализации избыточной щелочности.

Очистку от SO_4^{2-} раньше вели осаждением в виде сульфата бария, добавляя к рассолу хлорид бария. Однако эта операция является слишком дорогой и от нее в последнее время отказались. Избыточное количество SO_4^{2-} выводят при выпарке щелоков из оборотной соли.

Нерастворимые загрязнения отделяют отстаиванием и фильтрованием на фильтрпрессах. Для растворения соли используют бетонные и железные баки. Очистка и отстаивание растворов производятся обычно в деревянных баках. Размер баков определяется масштабом производства и находится в пределах 100—400 м³. Схема расположения аппаратов для приготовления и очистки рассола показана на рис. 189, а на рис. 190 изображена схема непрерывного способа очистки электролита. По этому способу осаждение Mg^{2+} ведется известковым молоком в непрерывном цикле в подогревателе 1. Ионы Mg^{2+} связываются в гидроокись, а ионы Ca^{2+} соответственно переходят в раствор. В смесителе 3 проводят полное осаждение ионов кальция содой. Из смесителя рассол непрерывно поступает в отстойник 4. Очищенный прозрачный рассол непрерывно сливается через борт отстойника в сборный желоб 5, откуда стекает в сборник 7.

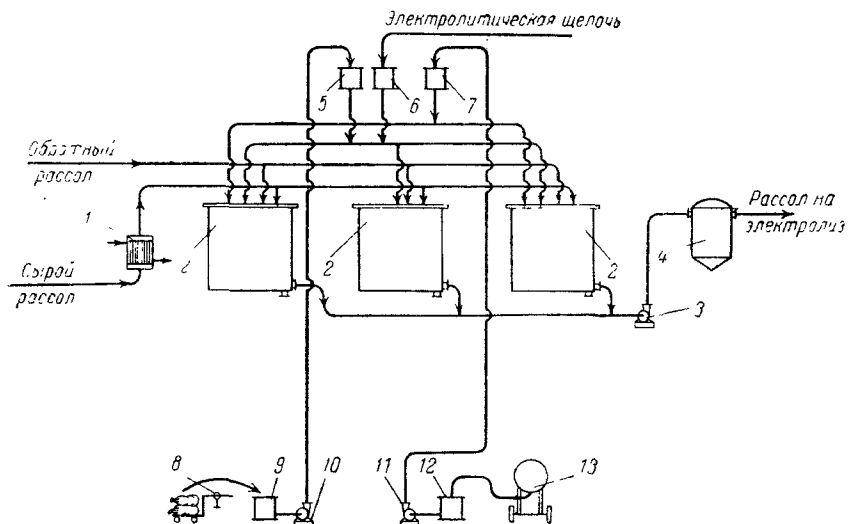


Рис. 189. Схема периодического процесса очистки рассола:

1 — подогреватель; 2 — бак для очистки и отстаивания рассола; 3, 10, 11 — центробежные насосы; 4 — фильтр; 5 — мерник содового раствора; 6 — мерник щелочи; 7 — мерник соляной кислоты; 8 — тессы; 9 — бак для приготовления раствора соды; 12 — приемный бак для соляной кислоты; 13 — железная цистерна.

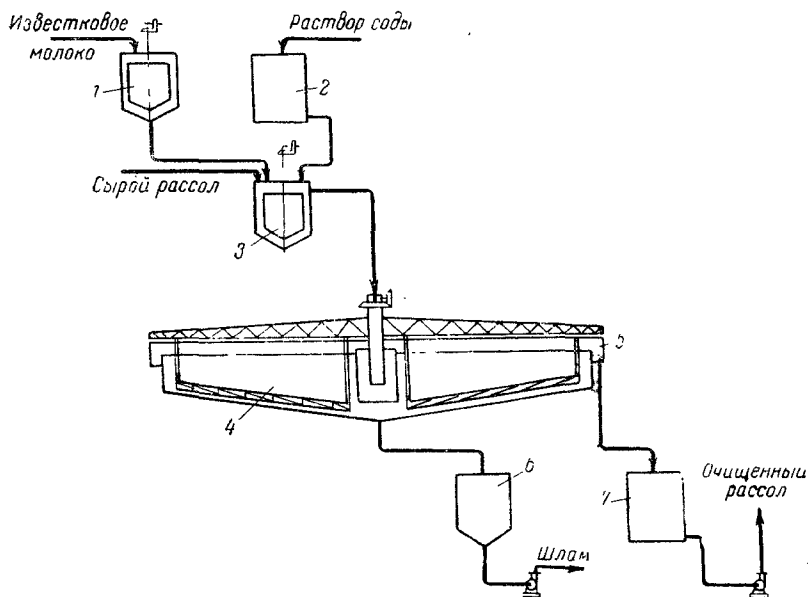


Рис. 190. Схема непрерывной очистки рассола:

1 — напорный бак для известкового молока; 2 — напорный бак для раствора соды; 3 — смеситель; 4 — отстойник; 5 — сборный желоб; 6 — сборник пульпы; 7 — сборник очищенного рассола.

Собирающийся в центральной части дна осадок в виде пульпы (содержащей некоторое количество рассола) отводится в сборник 6, откуда перекачивается в сборник отбросов или спускается в канализацию.

§ 8. Получение товарной щелочи

Очищенный рассол поступает на электролиз. После электролиза получается раствор, содержащий 100—140 г/л NaOH и 160—180 г/л NaCl. Этот продукт не является товарной щелочью, так как имеет слишком большую концентрацию NaCl и слишком малую концентрацию NaOH.

Для получения товарного жидкого едкого натра с содержанием NaOH не ниже 42% и NaCl не выше 4% или твердой щелочи с содержанием 92—94% NaOH, щелок, вытекающий из ванн, подвергают выпарке. При концентрировании растворов NaOH+NaCl, благодаря уменьшению растворимости NaCl, последняя выпадает в твердом виде. Растворимость NaCl в растворах NaOH приведена в табл. 45.

ТАБЛИЦА 45

Растворимость NaCl в растворах NaOH

Концентрация NaOH, г/л	Концентрация NaCl (в г/л) при различных температурах, °C		
	20	60	100
125	225	227	238
260	135	140	151
440	45	51	60
990	14	24,5	46

Выпавшая в осадок твердая соль отделяется на фильтрах от раствора и возвращается на приготовление рассола.

Выпарка щелока ведется в 3- или 4-корпусных аппаратах до концентрации 46—49% (700—750 г/л NaOH).

Первые два или три аппарата выпарной установки имеют обычные трубчатые обогреваемые паром элементы. Выпарка до концентрации 700—750 г/л NaOH заканчивается в аппарате с выносной греющей камерой. Особое устройство последнего аппарата вызывается усиленной коррозией концентрированной щелочью стальных труб змеевика, смена которых, при такой конструкции, облегчается. Схема расположения выпарных аппаратов показана на рис. 191.

Как видно из рис. 191, аппарат 1 обогревается паром давлением 4,5 ат. Выпарка идет при 115° и давлении 1,7 ат. Вторичный пар аппарата 1 обогревает аппараты 2 и 4. Аппарат 2 работает при 89—90° и давлении 0,7 ат, вторичный пар направляется в аппарат 3. Конденсат из греющих элементов аппаратов 1, 2 и 4 исполь-

зуется в подогревателе для поступающего на выпарку щелока. Вторичный пар аппаратов 3 и 4 направляется в барометрический конденсатор 6, соединенный с вакуум-насосом. Конденсат аппарата 3 отсасывается также насосом. Выпариваемый щелок последовательно проходит через все аппараты с концентрациями при выходе из первого 160 г/л, из второго 220 г/л, из третьего 360 г/л и из «рапид»-аппарата 700—750 г/л. Выходя из каждого аппарата, упаренный щелок освобождается от выпавших взвешенных кристаллов NaCl в отстойниках, на центрифугах или на вакуум-фильтрах.

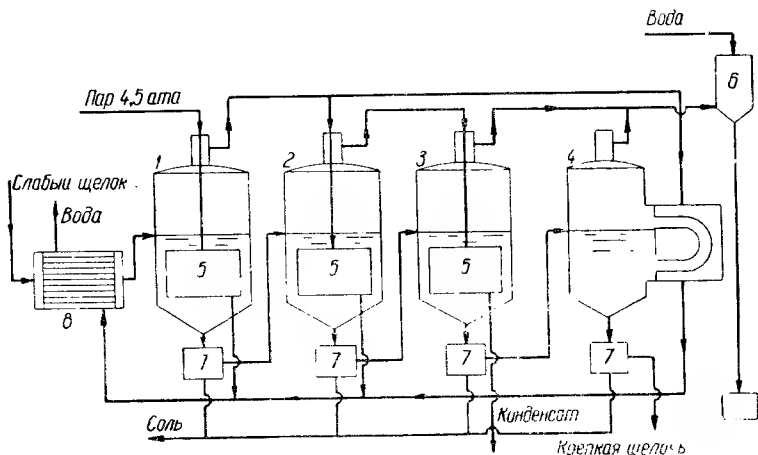


Рис. 191. Схема расположения выпарных аппаратов:

1—3—выпарные аппараты; 4—выпарной аппарат с выносной греющей камерой («рапид»); 5—греющий трубчатый элемент; 6—барометрический конденсатор; 7—нутч-фильтр; 8—подогреватель.

В настоящее время на многих заводах выпарку ведут в две стадии: первую—до концентрации 350 г/л в обычных 3-корпусных установках и вторую в однокорпусной установке с принудительной циркуляцией. Устройство аппарата с принудительной циркуляцией показано на рис. 192.

Насос 6 обеспечивает циркуляцию щелока через трубки греющего элемента со скоростью около 3 м/сек. Вспомогательный насос 4 откачивает суспензию кристаллов NaCl в отстойник с коническим дном. Второй вспомогательный насос 5 откачивает сгущенную суспензию из конического дна отстойника к вакуум-фильтру. Принудительная циркуляция раствора улучшает теплоотдачу и позволяет сократить греющую поверхность в 4—5 раз. При этом оказывается возможным изготовлять трубки греющего элемента из никеля, не подверженного коррозионному разрушению концентрированной горячей щелочью.

В тех случаях, когда потребитель находится на близком рас-

стоянии от хлорного завода, упаривание заканчивается получением 50% NaOH.

При 20° в 1 л NaOH с концентрацией 769 г/л (50%) растворяется 18 г NaCl. Практически, благодаря высокой вязкости раствора, некоторое количество твердой соли находится во взвешенном состоянии, и количество ее доходит до 25—30 г/л.

Получение твердой щелочи осуществляют дальнейшей выпаркой воды в плавильных котлах.

Для удаления остатков воды при плавке каустика в котлах приходится к концу операции доводить температуру до 500°. Для окисления примесей в конце плавки в каустик добавляют несколько килограммов NaNO_3 , а для удаления избытка окислителя на поверхность расплава забрасывают черенковую серу. Охлажденный до 300° каустик центробежным насосом разливается в железные барабаны. При разливе на дне котла остается около 2,5% загрязненного продукта красного цвета (окислы железа), который снова идет в передел.

Расход условного топлива (7000 кал) составляет до 0,5 т/т каустика. В готовом техническом продукте содержится около 3% NaCl и 1% Na_2CO_3 . Более экономична плавка в вакуум-котлах, обогреваемых перегретой водой под давлением 225—250 ат. Вода с температурой 320—330° циркулирует по змеевику, заложенному в стенки чугунного котла при его отливке. Расход условного топлива снижается до 0,1 т, а срок службы котла увеличивается в 10 раз.

В случае необходимости технический каустик может быть очищен от большей части NaCl. Наиболее распространенным способом является сульфатный. При этом на 1 л горячего 50% раствора NaOH добавляют 50 г безводного измельченного Na_2SO_4 . При охлаждении оседает труднорастворимое тройное соединение $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaOH}$. Содержание NaCl понижается до 0,2—0,6%. Для очистки применяется также выделение кристаллов $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при охлаждении

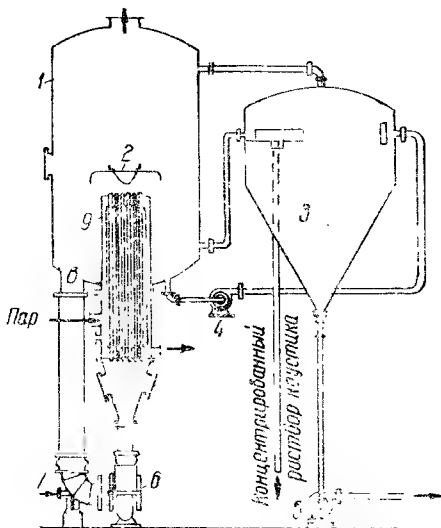


Рис. 192. Однокорпусный выпарной аппарат с принудительной циркуляцией: 1—котел; 2—отражатель; 3—сборник; 4, 5—насосы для перекачки суспензии соли; 6—циркуляционный насос для раствора каустика; 7—штуцер для ввода каустика; 8—перегородка; 9—нагревательный элемент.

Показатели работы ванн с твердым катодом

Показатели	Типы электролизеров				
	Сименс-Бил-литер с водни-стым катодом	Хукер S	Хукер S-3	Хукер S-3a	БГК-13
Нагрузка на электролизер, $ка$	15	10	20	30	5
Катодная плотность тока, $ка/м^2$	0,75	0,42—0,85	0,85	1,0	0,75
Напряжения, $в$	3,9	3,3—3,75	3,65	3,85	3,35
Выход по току, %	94	94—96	96	96	93,5
Расход электроэнергии на 1 $т$ NaOH, $кат-ч$	2800	2360—2690	2610	2700—2750	2370—2400
Расход графита на 1 $т$ NaOH, $кг$	—	3,0	3,5	3,1	8—9
Концентрация NaOH, $г/л$	130—135	130—140	140	140	120
Проводимость электролизера по хлору в сутки на 1 $м^2$ площади цеха, $кг$	31,8	—	150	150	300
Удельный расход материалов на 1 $ка$ нагрузки на электролизере, $кг$:					
стали	218	—	146	—	53
меди	70	—	8,8	—	3,6
свинца	нет	—	99	—	нет

35% раствора до 5°. Наиболее чистая щелочь получается при очистке аммиачным способом. При этом 50% раствор NaOH обрабатывается жидким аммиаком. Образуются два несмешивающихся слоя, причем в аммиачный слой извлекается почти полностью весь NaCl (остаток NaCl 0,08%).

Некоторые показатели, характеризующие работу различных современных ванн с твердым катодом, приведены в табл. 46.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА И ЩЕЛОЧИ В ВАННАХ С РТУТНЫМ КАТОДОМ

§ 1. Электродные процессы

В способе с ртутным катодом процесс разделен на две части. В собственно электролизере идет получение хлора и амальгамы натрия. Последняя непрерывно вытекает из ванны и поступает в другой аппарат—разлагатель, где амальгама натрия разлагается водой—образуются щелочь, водород и регенерируется ртуть.

В большинстве конструкций катодом является дно ванны, покрытое слоем ртути. Чистая ртуть непрерывно втекает с одного

конца ванны, а амальгама также непрерывно вытекает с другого ее конца. Аноды—графитовые плиты, расположенные горизонтально над слоем ртути. Диафрагма отсутствует. Протекание ртути и рассола осуществляется установкой ванны в несколько наклонном положении.

Таким образом, анодный процесс в ваннах с ртутным катодом ничем не отличается от анодного процесса в ваннах с твердым катодом. Только распределение концентрации NaCl по длине ванны оказывается более резко выраженным, чем в ваннах с твердым катодом. В ванны с ртутным катодом подается почти насыщенный раствор хлорида натрия с концентрацией 300—310 г/л NaCl , а вытекает обедненный электролит, содержащий 260—270 г/л NaCl .

Следовательно, можно ожидать, что выделение кислорода на анодах, близлежащих к выходу электролита, будет несколько больше, чем на анодах у входа электролита и, таким образом, сгорание анодов будет неодинаковым.

Катодный процесс на ртутном катоде принципиально отличен от процесса на железном катоде.

Выделение водорода на ртути происходит с очень большим перенапряжением, и, следовательно, при высоких отрицательных потенциалах. Наоборот, натрий выделяется на ртути с большим эффектом депolarизации, обусловленным образованием соединения со ртутью типа NaHg_m и растворением этого соединения в избытке ртути. Вследствие этого активность натрия в поверхностном слое ртути много меньше единицы. Эти два фактора приводят к тому, что на ртутном катоде практически выделяется только натрий, а на долю водорода приходится очень малая часть тока.

Перенапряжение при выделении водорода на ртути зависит не только от плотности тока, но и от pH раствора, и является максимальным в нейтральной среде. С ростом как кислотности, так и щелочности среды перенапряжение уменьшается примерно на 60 мв на каждую единицу pH (рис. 193). Следовательно, для получения высоких выходов по току натрия нужно иметь в ванне нейтральный электролит. Перенапряжение выделения водорода мало зависит от концентрации амальгамы (для разбавленных амальгам), но очень чувствительно к загрязнениям поверхности ртути. Токопроводящие загрязнения образуют катодные участки

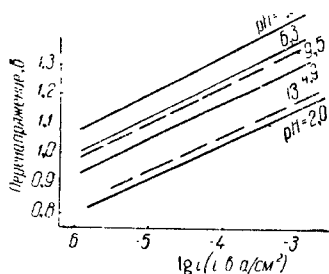


Рис. 193. Зависимость перенапряжения при выделении водорода на ртутном катоде от плотности тока при различном pH .

с меньшим перенапряжением на них водорода. Вследствие этого на загрязненной ртути выход по току натрия резко падает. Потенциалы выделения натрия в зависимости от плотности тока и концентрации амальгамы детально изучены В. В. Стендером, П. Б. Животинским и М. М. Строгановым. Из данных, представленных на рис. 194, видно, что выделение натрия на разбавленных амальгамах происходит с очень малой поляризацией.

Потенциалы выделения смещаются в сторону электроотрицательных значений с ростом концентрации амальгамы натрия. Для условий работы ртутной ванны потенциал катода около $-1,8$ в.

Приведенная на рис. 195 кривая, рассчитанная из данных по перенапряжению, показывает, что при этом потенциале скорость выделения водорода еще ничтожна. Но уже при потенциале $-1,9$ в она становится очень заметной. Следовательно, разница между потенциалами выделения натрия в амальгаму и водорода (при заметных

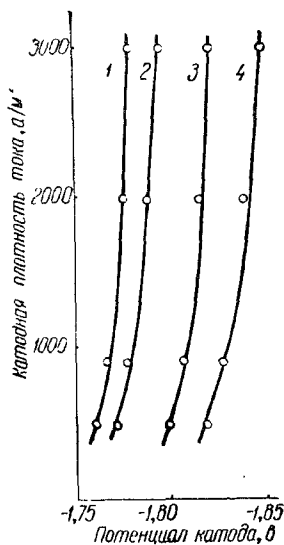


Рис. 194. Поляризационные кривые выделения натрия на амальгаме. Концентрации амальгам выражены в вес. %:

1—0,05; 2—0,1; 3—0,2;
4—0,3.

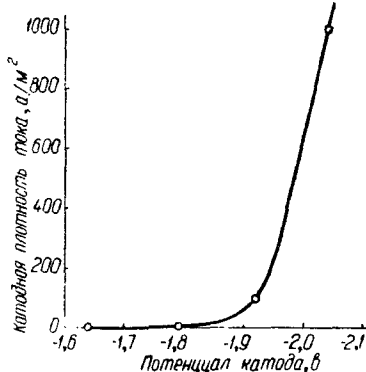


Рис. 195. Поляризационная кривая выделения водорода на ртути.

скоростях) на ртути невелика. Поэтому применение загрязненной ртути или раствора с примесями, снижающими перенапряжение выделения водорода, недопустимо, ибо вызовет резкое повышение выхода по току водорода. Выделение водорода в ванне с ртутным катодом недопустимо не только из-за повышения расхода электроэнергии, но и из-за возможности образования, в отсутствие диафрагмы, взрывоопасных смесей хлора с водородом.

Для того чтобы в поверхностном слое ртутного катода не создавалась слишком высокая концентрация натрия, ведущая к повышению потенциала выделения натрия, необходимо обеспечить быструю диффузию атомов натрия в толщу ртути, т. е. достаточную подвижность амальгамы. Диаграмма плавкости ртуть—натрий, ртутный угол которой представлен на рис. 196, показывает, что в области до 5 ат. % натрия температуры замерзания амальгам ниже 0° , и они являются столь же подвижными, как и ртуть. Но затем температуры замерзания амальгам резко растут и достигают -20° уже при 6 ат. % натрия (0,7 вес. %). Амальгама натрия, содержащая 8 ат. % натрия (~ 1 вес. %), в условиях работы ванны уже непригодна, так как теряет текучесть. Практически используются амальгамы, содержащие не более 0,25 вес. % Na. Концентрация натрия в амальгаме по длине ванны неодинакова. Указанная выше концентрация натрия в амальгаме достигается на выходе ее из ванны. На входе—концентрация натрия невелика и определяется остаточной концентрацией натрия после разложения амальгамы водой.

Повышение концентрации натрия в амальгаме недопустимо еще и по следующей причине.

Как было установлено, скорость разложения амальгамы увеличивается с ростом концентрации в ней натрия пропорционально корню квадратному из концентрации натрия. Следовательно, в условиях получения концентрированных (но еще жидких) амальгам процесс растворения натрия из амальгамы будет заметным. Вследствие этого в прикатодном слое повысится щелочность электролита и создадутся условия для более интенсивного выделения водорода (в щелочной среде перенапряжение с ростом pH уменьшается).

К повышению температуры в ваннах с ртутным катодом, несмотря на то, что оно приводит к снижению расхода электроэнергии, нужно подходить с большой осторожностью, так как с повышением температуры снижается перенапряжение выделения водорода и увеличивается скорость саморазложения амальгамы. Повышение температуры должно сопровождаться увеличением катодной плотности тока с таким расчетом, чтобы доля указанных реакций составляла небольшую часть основного процесса.

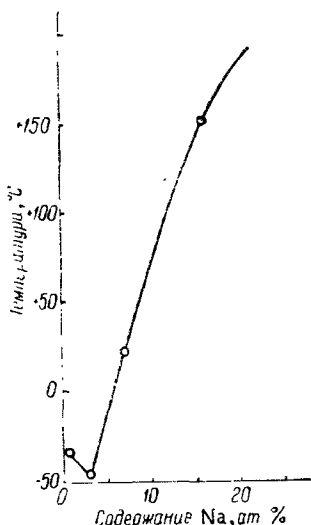
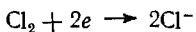


Рис. 196. Диаграмма плавкости ртуть—натрий.

§ 2. Побочные процессы в ванне с ртутным катодом

На ртутном катоде идут побочные процессы, связанные, как отмечено выше, с выделением водорода за счет восстановления молекул воды током и саморазложения амальгамы натрия. Оба процесса ускоряются в присутствии веществ, снижающих перенапряжение для выделения водорода.

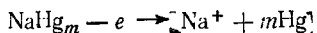
Раньше считалось, что вредными примесями являются ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые, разряжаясь на катоде, образуют амальгамы, и на них интенсивно выделяется водород. В настоящее время эти примеси считают безвредными, если в электролите содержится: магния 0,1 г/л и кальция 1,5 г/л. Вместе с тем оказалось, что ничтожные количества солей хрома, ванадия, молибдена, тантала, титана и германия очень резко снижают выход по току. Концентрация SO_4^{2-} в электролите до 4 г/л практически безвредна. При больших концентрациях происходит интенсивное сгорание анодов. Образующиеся при сгорании кусочки графита падают на амальгаму и являются катодными участками с малым перенапряжением для выделения водорода. Таким образом, это приводит к снижению выхода по току. Кроме того, к катоду конвекцией переносится растворенный в электролите хлор и восстанавливается на нем:



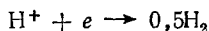
На аноде побочные реакции те же, что и при электролизе с твердым катодом. Эти побочные реакции берут на себя до 2—4% тока, проходящего через ванну.

§ 3. Получение щелочи разложением амальгамы

Амальгама натрия, вытекающая из электролизера, поступает в специальный аппарат-разлагатель, где приводится в соприкосновение с чистой водой. В контакте с водой амальгама натрия самопроизвольно разлагается. Натрий из амальгамы переходит в ионной форме в раствор, а водород выделяется в атмосферу. Процесс разложения амальгамы водой можно представить себе как электрохимический процесс с анодной реакцией

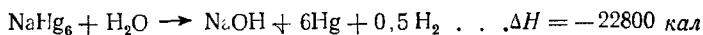


и катодной реакцией:



Катодная реакция выделения водорода на ртути (амальгаме) протекает с очень большим перенапряжением и, следовательно, с небольшой скоростью при потенциале φ_1 (рис. 197). Для ее увеличения необходимо ввести дополнительный катод, не взаимодей-

ствующий со ртутью, обладающий малым перенапряжением выделения на нем водорода и возможно развитой поверхностью. Раньше применяли железные решетки, частично погружаемые в ртуть, а частично находящиеся в воде (щелочном растворе). Таким образом, создавался короткозамкнутый элемент $(\text{Fe})\text{H}_2|\text{NaOH}|\text{NaHg}_m$. Как видно из рис. 197, перенапряжение водорода на железе невелико и, следовательно, саморастворение идет с большой скоростью при потенциале φ_3 (на схеме изображен случай, когда сопротивление электролита достаточно мало и им можно пренебречь). Недостатком железных катодов является их амальгамирование со временем, благодаря чему перенапряжение выделения водорода возрастает и скорость разложения падает. Значительно более высокие и постоянные во времени скорости разложения амальгам получают при применении графитовых катодов. Перенапряжение выделения водорода на графите мало, а амальгамация их не происходит. Чтобы иметь достаточно высокие скорости разложения амальгамы, температуру поддерживают по возможности высокой—порядка 80° , а иногда и 100° . Повышение температуры увеличивает скорость разложения амальгамы за счет снижения перенапряжения при выделении водорода (примерно на $2\text{—}3\text{ мв}$ на 1°), увеличения скорости анодного процесса и уменьшения сопротивления электролита. Тепло, необходимое для поддержания высокой температуры в разлагателе, в основном образуется за счет химической реакции разложения амальгамы. Электродвижущая сила элемента $\text{H}_2|\text{NaOH}|\text{NaHg}_m$ для условий разложения, отвечающих $0,1\%$ амальгаме и $\sim 2\text{ н.}$ раствору NaOH , равна $-0,84 - (-1,76) = 0,92\text{ в.}$ Тепловой эффект реакции:



Вся эта энергия превращается в тепло, нагревающее разлагатель.

Со времен создания первых конструкций ванн с ртутным катодом и до последнего времени делались многочисленные попытки более целесообразно использовать энергию разложения амальгамы. Эти попытки сводились к разделению катодной и анодной реакций в разлагателе, т. е. к созданию гальванического элемента,

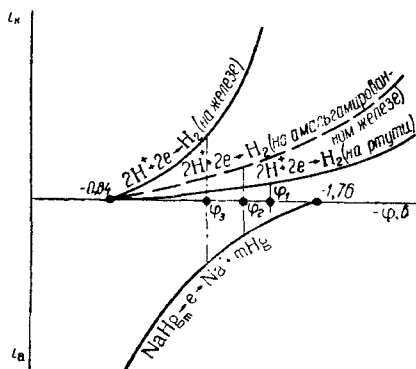


Рис. 197. Схема поляризационных кривых короткозамкнутого элемента $\text{H}_2|\text{NaOH}|\text{NaHg}_m$.

дающего электрическую энергию на разложение NaCl в ванне или на другие цели. Однако все попытки использования энергии разложения амальгамы в виде электрической энергии не получили еще промышленного применения.

§ 4. Конструкции ванн с ртутным катодом

Одной из наиболее старых конструкций ртутных электролизеров является горизонтальная ванна Сольвэ. Эта ванна (рис. 198) имеет железный корпус размером $14,8 \times 1,35$ м и высотой 0,27 м. Продольной перегородкой она разделена на две части. Внутренняя часть обоих отделений футерована цементом, а в электролизном отделении на боковых сторонах, кроме того, еще керамиковыми плитками. Цементная футеровка дна выполнена с уклоном около 40 мм, причем уклон в ванне и разлагателе имеет противоположное направление, с тем, чтобы ртуть могла пройти самотеком весь электролизер, а затем разлагатель. Для перетока ртути (амальгамы) из электролизера в разлагатель в конце ванны, у самого дна сделана узкая щель, через которую проходит ртуть, но электролит протекать не может. Из наиболее низкой точки разлагателя в наиболее высокую электролизера ртуть перекачивается специальным подъемником в виде вращающегося колеса с изогнутыми лопатками (ковшами) (рис. 199). Таким путем обеспечивается непрерывная циркуляция ртути, протекающей по дну ванны слоем толщиной около 5 мм. Для подвода тока к слою ртути в электролизере через цементное дно пропущено 13 контактных болтов, оканчивающихся в ванне медными шайбами диаметром 120 мм.

Аноды изготовлены из круглых графитовых стержней толщиной 32 мм. По концам анодный стержень снабжен такими же графитовыми токоподводами, выходящими наружу через цементные крышки. Аноды опираются на выступы боковых стенок, чем фиксируется их расстояние 10—12 мм от поверхности ртути. В разлагателе для ускорения разложения амальгамы устанавливались чугунные решетки с ножками, опущенными в ртуть. В дальнейшем чугун был заменен пакетами из отработанных графитовых электродов, связанных железной проволокой. Через электролизное отделение ванны непрерывно протекает рассол с начальной концентрацией 310—315 г/л и конечной 290—295 г/л NaCl . После донесения твердой солью рассол возвращается в электролизер. В разлагателе непрерывно подается чистая вода (паровой конденсат) и вытекает щелочь с концентрацией до 350—400 г/л NaOH . Анодный газ содержит 96—97% Cl_2 , до 1,5% CO_2 и 0,5% H_2 . Запас ртути в одной ванне 1300 кг. Нагрузка на ванну 8000—10 000 а. Напряжение 4,2—4,8 в. Температура рассола 60°. Выход по току 88—92%. Расход энергии около 3800 кВт·ч на 1 т NaOH (100%). При нагрузке 10 000 а $D_{\kappa}=1430$ а/м² и $D_{\text{а}}=1400$ а/м².

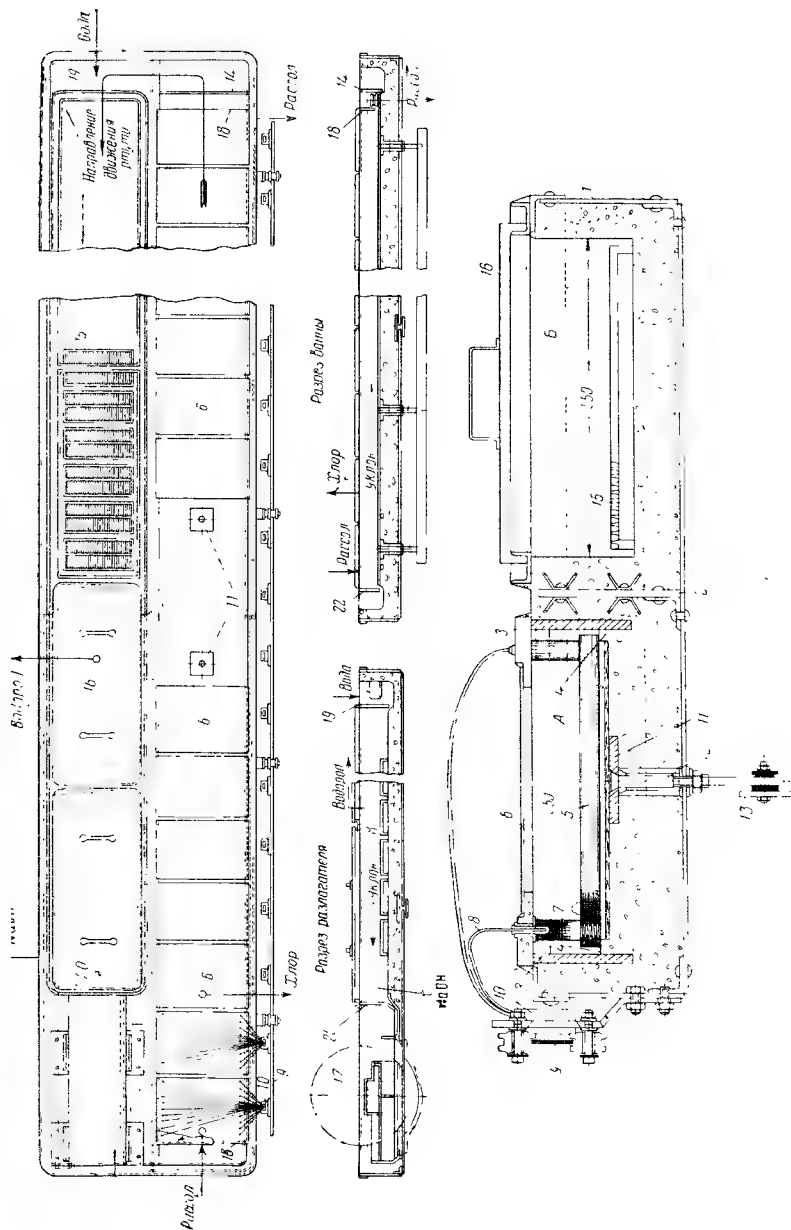


Рис. 198. Ванна Сольве (старая конструкция). А—ванна, Б—разлагатель.

1—корпус ванны; 2—перегородка; 3—металлические плитки; 4—бетонный порог; 5—графитовый анод; 6—цементная крышка; 7—стойка анода; 8—глубокий медный проводник; 9—анодная шина; 10—медная чашечка; 11—медные пластины; 12—контактный болт; 13—катодная шина; 14, 16, 19, 20—перегородки; 15—кугунная решетка; 16—железная крышка разлагателя; 17—прутный зазор.

Первоначальная модель ванны Сольвэ является в настоящее время устаревшей, но основные принципы ее устройства до сих пор используются в целом ряде более современных конструкций.

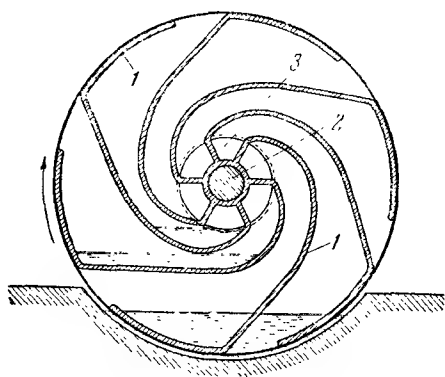


Рис. 199. Подъемник ртути в ванне Сольвэ:

1—лопасть; 2—ось; 3—отверстие.

Недостатком ванн Сольвэ является невысокая интенсивность процессов (низкая плотность тока на электродах) и вследствие этого невысокое использование площади помещения. К существенным недостаткам относятся также значительный запас ртути, составляющий 130 г на 1 а нагрузки ванны. Цементное днище со временем корродировало, что затрудняло нормальную циркуляцию ртути и увеличивало запас ее в ванне. Жесткое соединение ванны с разлагаемым телом тоже оказалось неудачным, так как не позволяет регулировать скорость протекания

ртути в каждом из агрегатов отдельно (изменением уклона).

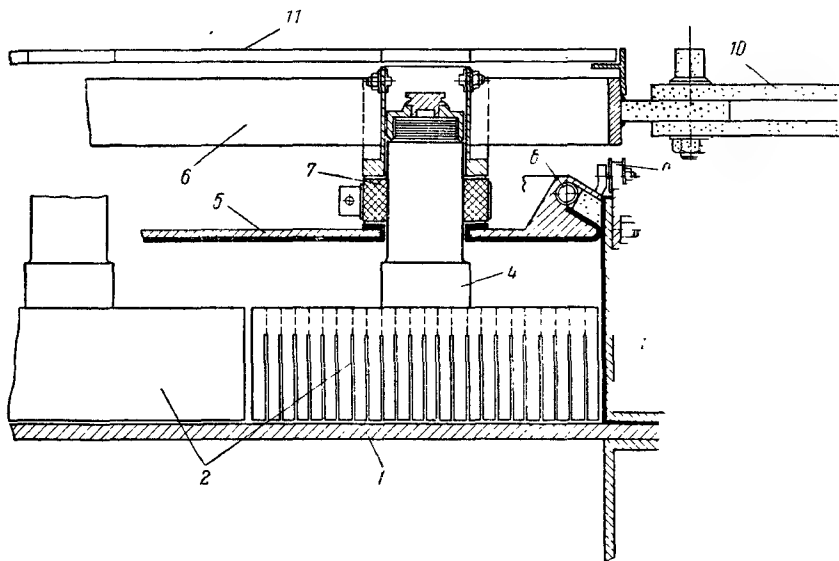


Рис. 200. Ванна Сольвэ (современная конструкция).

1—днище; 2—аноды; 3—стенка; 4—стойка анода; 5—крышка; 6—медная шина; 7—графитовая втулка; 8—уплотнение (надуваемая воздухом резиновая трубка); 9—рольки; 10—токопровод от катода предыдущей ванны; 11—съемные мостики для обслуживания ванны.

При реконструкции ртутной ванны Сольвэ ванна и разлагатель были отделены друг от друга. Корпус ее изготовлен разборным. Боковые стенки—из швелерного железа, изнутри гуммированы. Днище стальное полированное. Благодаря этому оказалось возможным уменьшить слой ртути в ванне примерно до 3 мм.

Дальнейшее совершенствование ванны Сольвэ привело к применению опускающихся анодов, т. е. к регулированию расстояния между электродами и резкому повышению плотности тока. В современном виде ванна Сольвэ представляет собой самую мощную ванну, работающую с токовой нагрузкой до 190 ка и минимальным, по сравнению со всеми известными конструкциями, удельным расходом электроэнергии (тип V-200).

Ванна Сольвэ V-200 горизонтального типа (рис. 200).

В электролизере имеется четыре ряда анодов. Ток к анодным стойкам подводится медными шинами, идущими от катода предыдущей ванны. Длина ванны 26 м, ширина 1,6 м.

Электролизеры Сольвэ устанавливают на каждом этаже двух- или четырехэтажного здания, что позволяет уменьшить его площадь. Ванна работает при плотности тока 5500 а/м^2 и напряжении 4,3—4,6 в, выход по току составляет 96% и более. Количество загружаемой в ванну ртути не превышает 20 кг на 1000 а нагрузки.

Потери ртути составляют 0,15 кг на 1 т хлора, или 0,125 кг на 1 т 100%-ного NaOH. Очистку ванны производят под нагрузкой, и в ванне отсутствует шунтирующее устройство для быстрого отключения ее.

Основные показатели ванны типа V-200:

Нагрузка на ванну, а	170000—190000
Среднее напряжение, в	4,41—4,56
Плотность тока на катоде, а/м^2	5580—6250
Выход по току, %	96
Расход электроэнергии (постоянный ток) на 1 т 100%-ного NaOH, квт-ч	3070—3180
Вес ртути на 1000 а нагрузки, кг	17,5—19,5

Наряду с усовершенствованием ртутных ванн горизонтального типа, много усилий было затрачено для разработки ртутной ванны с вертикальным расположением электродов. Одна из ванн указанной конструкции, применяемая в промышленности (рис. 201), имеет стальные вращающиеся дисковые катоды. Катодные амальгамированные диски имеют диаметр 1,8 м и вращаются вокруг горизонтальной оси. В нижней части ванны находится разбавленная амальгама. Верхняя часть заполнена рассолом, там же между дисками установлены графитовые аноды.

В верхней части ванны идет электролиз, причем натрий выделяется на той части амальгамированных катодов, которые в данное время соприкасаются с рассолом. Концентрированная амальгама натрия смывается с поверхности катодов в нижней части ванны и поверхность вновь смачивается разбавленной амальгамой.

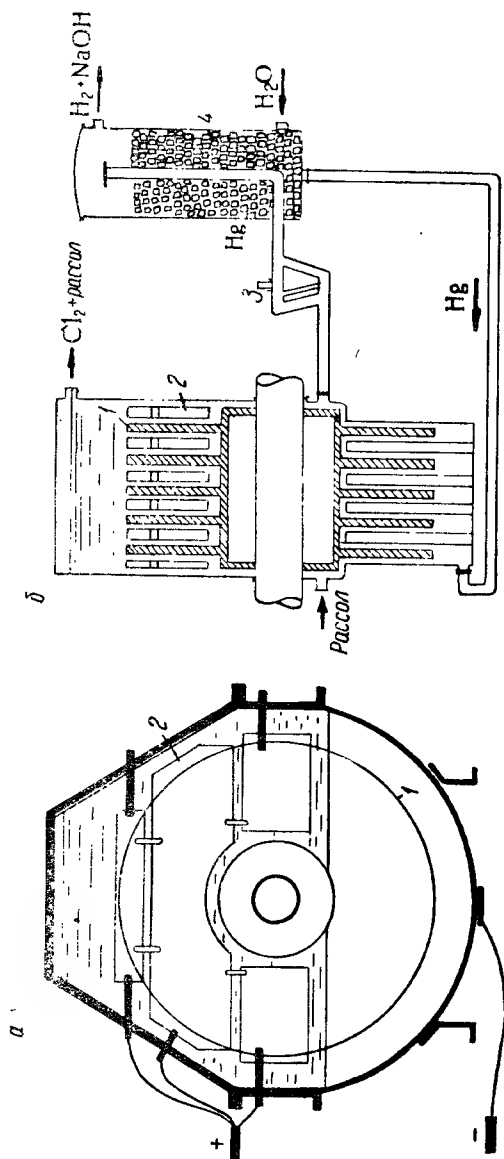


Рис. 201. Ртутная ванна с вертикальными дисковыми катодами:

а—поперечный разрез; б—продольный разрез; 1—катод; 2—анод; 3—насос для ртути; 4—графитовая насадка.

Амальгама натрия из ванны непрерывно откачивается на разложение, а ртуть так же непрерывно поступает в ванну.

Кроме ванны с дисковыми катодами имеются конструкции ртутных ванн с вертикальными катодами, орошаемыми ртутью.

Как показал опыт промышленной эксплуатации, вертикальные ванны в современном оформлении не имеют каких-либо преимуществ перед горизонтальными.

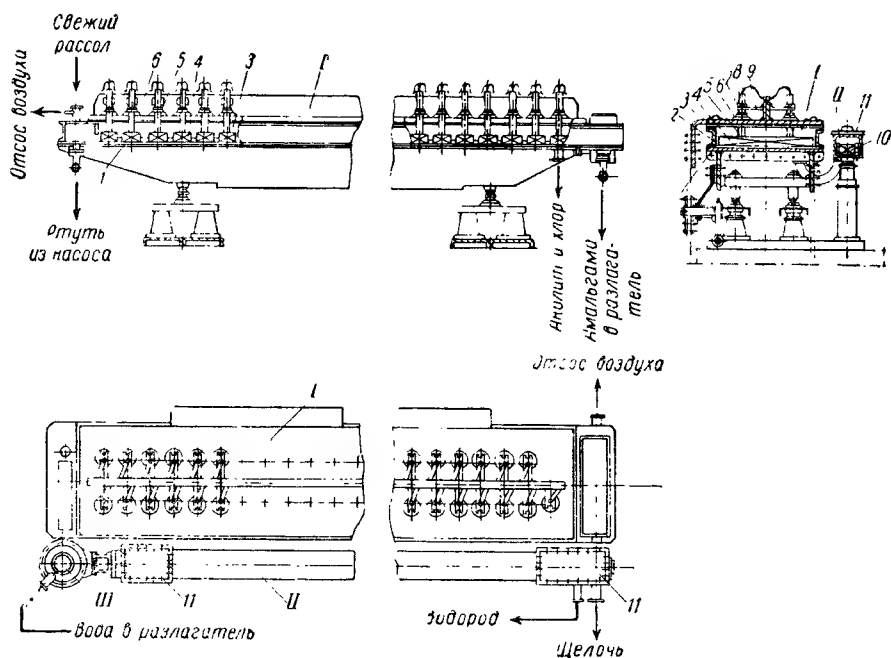


Рис. 202. Ванна Р-30:

I—электролизер; *II*—разлагатель; *III*—ртутный насос; *1*—днище электролизера; 2—боковые гуммированные рамы; 3—гуммированная крышка; 4—графитовый анод; 5—стойка анода; 6—мембрана; 7—гайка; 8—токоподводящий штырь; 9—кронштейн; 10—пакеты графитовых плиток (насадка в разлагателе); 11—лючки для загрузки и выгрузки насадки.

На отечественных заводах применяются ванны Р-1 и более мощная Р-30.

Ванна Р-30 (рис. 202) состоит из горизонтального электролизера и горизонтального разлагателя, расположенных параллельно друг другу. Длина электролизера 8,2 м. В ванне имеется 42 графитовых анода 4 размером 680×175×90 мм. К каждому аноду ток подводится при помощи двух графитовых стоек 5 диаметром 68,5 мм, в которые ввернуты медные токоподводящие штыри 8. Уплотнение графитовых стоек в местах прохода их через крышку достигается при помощи мембран 6 из фторопласта.

Технические показатели ванны Р-30:

Нагрузка на ванну, a	30000
Среднее напряжение, b	4,6
Плотность тока на катоде, a/m^2	5350
Выход по току, %	95—97
Расход электроэнергии (постоянный ток) на 1 т 100%-ного NaOH, $квт\cdot ч$	3240
Вес ртути на 1000 a нагрузки, $кг$	23

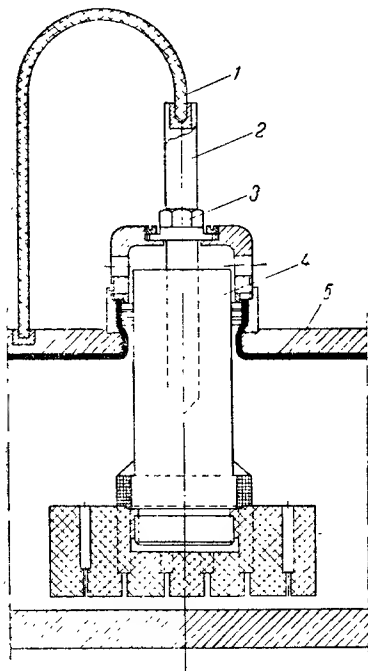


Рис. 203. Приспособление для опускания электродов с сальниковым уплотнением:

1—гибкий провод; 2—медный штырь; 3—гайка для опускания анода; 4—графитовая стойка анода; 5—крышки ванны.

В ванне Р-30, как и во всех современных ваннах, предусмотрена возможность регулирования межэлектродного расстояния путем опускания анодов с помощью винтового устройства с уплотнением. Один из типов уплотнения представлен на рис. 203.

§ 5. Конструкции разлагателей амальгамы

Как было указано выше, современные разлагатели амальгамы являются отдельными аппаратами.

Существуют горизонтальные и вертикальные типы разлагателей. Горизонтальные разлагатели устанавливаются сбоку ванны параллельно ей или под ванной. Вертикальные разлагатели устанавливаются в торце вблизи выхода амальгамы.

Разлагатель амальгамы ванны Р-30 (рис. 202) выполнен в виде сварной стальной коробки шириной 270 мм, высотой 164 мм и длиной 8200 мм. В качестве насадки применяются пакеты из тонких графитовых плиток.

Разлагатель имеет уклон в направлении, противоположном уклону самой ванны. Отделение образовавшейся в разлагателе щелочи от ртути осуществляется с помощью ртутных затворов, установленных у концов разлагателя (рис. 204).

Вертикальные разлагатели скрубберного типа бывают заполненные и орошаемые амальгамой. Аппарат наполнен графитовой насадкой. В аппаратах, заполненных амальгамой и ртутью, первую подают снизу (рис. 205). Туда же подают воду. Благодаря выделению водорода ртуть (амальгама) вместе со щелочью подни-

мается в верхнюю часть разлагателя (принцип аэролифта). Там происходит разделение всех продуктов, и ртуть возвращают в ванну. В вертикальные разлагатели с насадкой, орошаемой амальгамой, последнюю подают сверху (рис. 201) и ртуть удаляют снизу. Воду подают снизу, а щелочь удаляют сверху. Таким образом, здесь осуществлен принцип противотока.

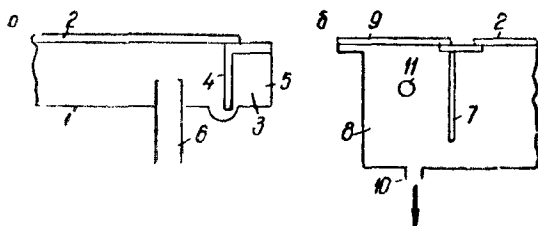


Рис. 204. Входной—(а) и выходной—(б) концы разлагателя:

1—наклонное дно разлагателя; 2—съемная крышка; 3—входное отделение; 4—перегородка; 5—поступление амальгамы; 6—железная гонья; 7—перегородка ртутного затвора; 8—отделение, из которого спускают ртуть; 9—съемная крышка; 10—наклонная труба для ртути; 11—отверстие.

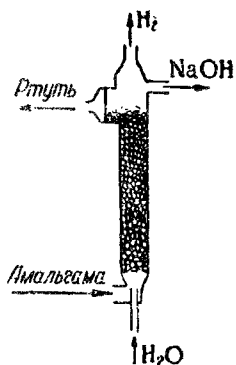


Рис. 205. Вертикальный разлагатель с подчей амальгамы снизу.

Скорость подачи воды и скорость протекания ртути в современных разлагателях регулируют таким образом, чтобы концентрация щелочи колебалась в пределах 620—700 г/л, т. е. получался товарный продукт, не требующий выпарки.

§ 6. Приготовление и очистка рассола для питания ванн с ртутным катодом

Ванны с ртутным катодом питают чистым рассолом, содержащим около 310 г/л NaCl. Вытекающий из ванны обедненный рассол поступает на донасыщение, очистку и, затем вновь его возвращают на электролиз. Оработанный анолит, содержащий 260—270 г/л NaCl и 0,3—0,5 г/л растворенного хлора, подкисляется из расчета 0,1 г/л HCl. При разрежении (400—500 мм рт. ст.) происходит выделение значительной части хлора. После вакуумного дехлорирования содержание растворенного хлора в рассоле не выше 0,15 г/л. Затем рассол насосом подают в банию для отдувки хлора, где через слой рассола продувают сжатый воздух, уносящий растворенный в рассоле хлор.

После продувки ртуть и другие металлы осаждают сульфидом натрия и щелочью. Для полного осаждения металлов требуется 3—5 час. Шлам отфильтровывают, а осветленный раствор направляют на донасыщение в баки, куда подают твердый NaCl.

После донасыщения, если соль недостаточно чиста, раствор очищают от ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} обычным способом (стр. 430) и от SO_4^{2-} с помощью хлорида бария.

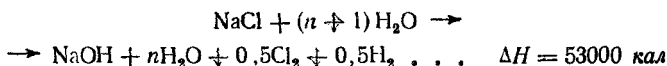
Показатели, характеризующие работу некоторых современных ванн с ртутным катодом, приведены в табл. 47.

НЕКОТОРЫЕ ДОБАВОЧНЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ЭЛЕКТРОЛИЗУ ХЛОРИДОВ

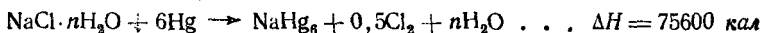
§ 1. Тепловой баланс хлорных ванн

Тепловой баланс хлорных ванн составляется с учетом в приходной части: 1) тепла, приносимого рассолом, и 2) тепла, выделяемого при прохождении тока. В расходной части учитывается: 1) тепло, уносимое щелоком, газами и парами и 2) конвекция и лучеиспускание. При более точных расчетах принимают во внимание тепло, выделяемое за счет окисления анодов с образованием CO_2 . Для определения количества тепла, выделяемого при прохождении тока, необходимо учесть тепловой эффект химических реакций, протекающих в электролизере.

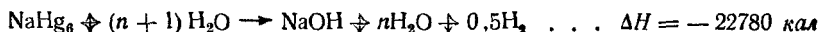
Для способа с твердым катодом суммарные химические превращения описываются уравнением:



При электролизе с ртутным катодом тепловой баланс следует рассчитывать отдельно для электролизера и разлагателя. Реакция в электролизере протекает согласно уравнению:



а для разлагателя должен быть учтен тепловой эффект ранее приведенного процесса:



Для круглой ванны с твердым катодом типа X-2 на 1000 а тепловой баланс представляется примерно в следующем виде:

Приход	в %	Расход	в %
Тепло рассола	40	Тепло щелока	49
Тепло, выделяемое при прохождении тока	58	Тепло, уносимое газами и парами	2
Тепло окисления анодов до CO_2	2	Потери конвекцией и лучеиспусканием	49
	100		100

Расход материалов, энергии, рабочей силы и относительная их стоимость на 1 т 92%-ной NaOH для диафрагменного способа приведены в табл. 48. Одновременно с 1 т 92%-ной NaOH получается 0,843 т Cl_2 и 237 м³ H_2 . Для определения себестоимости NaOH из полученного результата вычитают стоимость хлора и водорода; последние задаются.

При работе по ртутному способу расход электроэнергии наиболее высокий (благодаря более высокому напряжению на ваннах), но расход пара и расходы на выпарку ниже, так как щелочь получается более концентрированная (50—70%)

Расходные статьи и относительная их стоимость на 1 т 92%-ной NaOH

Статьи расхода	Расходные коэффициенты	Относительная стоимость, %
100%-ная NaCl	1,50 т	20,3
Электроды графитовые	10,3 кг	4,2
Сода, серная и соляная кислоты, асбест, вода	—	3,4
Электроэнергия переменного тока	2800 квт-ч	28,8
Пар	4,03 мкал	13,9
Зарплата (основная и дополнительная) с начислениями	—	3,5
Амортизация и накладные расходы	—	25,9

Для производства искусственного волокна и для щелочных аккумуляторов более пригоден чистый NaOH, полученный по ртутному способу.

Себестоимость продукции по обоим способам приблизительно одинакова.

§ 2. Электролиз хлорида калия

В существующих конструкциях хлорных ванн может проводиться без каких-либо осложнений электролиз растворов KCl. Для ванн с твердым катодом выход по току при электролизе KCl на 2—3% ниже, чем при электролизе NaCl; это связано с меньшей молярной растворимостью KCl. Концентрация же KOH в щелоче (в г/л) оказывается более высокой в связи с большим молекулярным весом KOH. Раствор, питающий ванны, содержит около 370 г/л KCl; содержание KOH в щелоче около 180 г/л.

§ 3. Сжижение хлора

Хлор относится к легко сжижаемым газам. При разных температурах чистый хлор сжимается при следующих давлениях:

При —34,6°	1 ат
» 0°	3,7 »
» —15°	5,8 »

Наиболее употребительным режимом сжижения являются давления 3—6 ат и температуры в пределах —5÷—25°. Для повышения выхода жидкого хлора необходимо иметь возможно более концентрированный газ. Во избежание подсоса воздуха требуется максимальное уплотнение аппаратуры и работа электролизеров под небольшим давлением (3—5 мм вод. ст.).

Крайне нежелательным является присутствие водорода, так как при содержании 4% H₂ образуется взрывчатая хлоро-водородная смесь.

Хлор, идущий для сжижения, должен быть тщательно обезвожен, сначала за счет конденсации влаги при охлаждении до 20° в холодильниках, орошаемых водой. Дальнейшую сушку ведут серной кислотой в керамиковых башнях с насадкой из кокса или колец Рашига.

Компримирование хлора при сжижении производят обычно в двухступенчатых поршневых компрессорах с промежуточным охлаждением после первой ступени сжатия. Части компрессора, соприкасающиеся с хлором, смазывают концентрированной серной кислотой. Жидкий хлор транспортируют в железнодорожных цистернах или железных баллонах.

§ 4. Использование водорода

Водород, полученный при электролизе с твердым катодом, охлаждают, промывают водой и, если необходимо, сушат серной кислотой в керамиковых башнях.

Водород, полученный при электролизе с ртутным катодом, содержит 50—80 мг ртути на 1 м³ газа. Частично ртуть отделяется в ловушках трубопровода. После охлаждения газа до комнатной температуры и сушки серной кислотой содержание ртути снижается до 20—30 мг/м³.

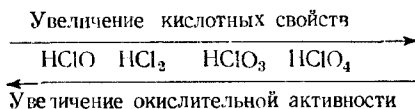
Охлаждая водород в аммиачном холодильнике до —45°, можно понизить концентрацию ртути до 0,001 мг/м³. Ртуть из водорода удаляют также путем промывки рассолом, содержащим остаток хлора 0,01—0,02 г/л, после чего промывают водой. Следы хлора в газе уничтожаются добавкой SO₂. При такой обработке в водороде остается 0,01 мг/л Hg.

Очищенный и высушенный водород используют в реакциях восстановления, гидрогенизации, для синтеза аммиака или компримируют в баллоны.

Глава XXXVII

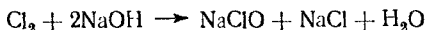
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРОКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Хлорокислородные кислоты и их соли являются окислителями. Окислительную активность и кислотные свойства их можно изобразить в виде следующего ряда:



§ 1. Получение гипохлорита натрия

Гипохлорит натрия является энергичным окислителем и применяется при отбеливании высококачественных тканей из растительных волокон, а также в металлургии цветных металлов. Он хорошо растворим в воде и не дает, подобно хлорной извести, крупинок, которые могли бы повредить тонкий текстильный материал. Гипохлорит натрия не стоек и со временем разлагается. Его получают взаимодействием хлора и щелочи:



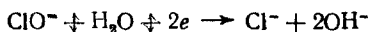
Недостаток этого способа связан с трудностями доставки и хранения хлора.

Электрохимический способ получения гипохлорита натрия основан на получении хлора и его взаимодействии со щелочью в одном и том же аппарате—электролизере. Если вести электролиз раствора NaCl в ванне без диафрагмы, то на катоде будет выделяться водород и образовываться щелочь, а на аноде идти разряд ионов хлора. Образующийся на аноде хлор растворяется в электролите и, взаимодействуя со щелочью, дает гипохлорит натрия.

Последний в значительной степени диссоциирует с образованием ClO^- , ионов, которые способны к дальнейшему анодному окислению. Поляризационная кривая окисления ClO^- лежит при менее электроположительных потенциалах чем кривая разряда ионов хлора, вследствие чего по мере накопления ClO^- будет происходить все более интенсивное их окисление:



Этот процесс ведет к снижению выхода по току в расчете на гипохлорит натрия. Поэтому электролиз следует вести в условиях, обеспечивающих минимальное перенапряжение при выделении хлора и невысокой концентрации ClO^- в прианодном слое электролита. Повышенная температура снижает перенапряжение при выделении хлора, но приводит к ускорению разложения гипохлорита натрия. Полученный в объеме ванны гипохлорит на катоде восстанавливается:



Чтобы воспрепятствовать восстановлению гипохлорита, в электролит добавляют небольшие количества (0,1%) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CaCl_2 или канифольного мыла. Для текстильного производства добавлять хромовые соли нельзя, так как ткани приобретают желтый цвет. Эти добавки вызывают образование пленок на поверхности катода, препятствующих подходу к нему ионов ClO^- .

Процесс электролиза проводят при температуре электролита 20—25°. Исходный электролит содержит 150—160 г/л NaCl . Можно применять графитовые аноды и катоды. В одной из предложенных конструкций электролизеров графитовые электроды включаются биполярно. Плотность тока достигает 1400 а/м². Напряжение между электродами 3,7—4,2 в. В начале процесса выход по току достигает 95%, при накоплении 10—12 г/л активного хлора выход по току падает до 50—55%. При этих условиях расход энергии на 1 кг активного хлора достигает 6,5 кВт·ч, а расход NaCl 12—14 кг.

Химический способ получения гипохлорита натрия оказывается более экономичным, требует меньше хлорида натрия, дает более концентрированный и чистый продукт. Поэтому электрохимический способ получения гипохлорита натрия может конкурировать с ним только в том случае, когда получение хлора и его хранение затруднено.

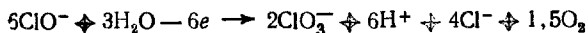
§ 2. Получение хлоратов

Хлораты—сильные окислители и потому их применяют для приготовления пиротехнических составов. KClO_3 используют в спичечном производстве. Смесь $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ и CaCl_2 в виде раствора

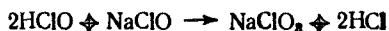
применяют для уничтожения травы на железнодорожных путях. Хлораты также служат исходным сырьем для получения перхлоратов.

Хлораты можно получать электрохимическим и химическим способами.

Электрохимически ионы ClO_3^- образуются в нейтральном растворе, как указано выше, за счет разряда ионов ClO^- :



На 2 *г-иона* ClO_3^- требуется затратить 6*F* электричества и, кроме того, 12*F* нужно израсходовать на образование 6 *г-ионов* ClO^- . Таким образом, на каждый электрохимически полученный *г-ион* нужно затратить 9*F*. Из них 3*F* идет на образование 1,5 *г-атома* кислорода. Следовательно, теоретически выход по току на хлорат не может превышать 66,7%. В кислой среде выходы по току могут превышать эту величину, так как наряду с разрядом ClO^- идет образование хлората чисто химическим путем за счет окисления иона гипохлорита хлорноватистой кислотой:

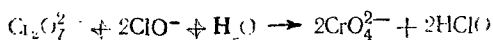


Для получения 1 *г-моля* NaClO_3 по этой реакции необходимо всего 6*F* (по 2*F* на образование каждого *г-моля* HClO и NaClO). Побочной реакцией на аноде является разряд ионов OH^- (или восстановление молекул воды). Следовательно, нужно выбрать условия, обеспечивающие высокое перенапряжение выделения кислорода. Поэтому в качестве материала анода применяют платину или графит. Низкие температуры способствуют повышению перенапряжения кислорода и, следовательно, высоким выходам по току, но при повышенных температурах ускоряется реакция химического образования хлората. Катодный процесс сводится к выделению водорода: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$. Так как хлорноватистая кислота и гипохлорит натрия связываются в хлорат, то концентрация их остается невысокой, а при этих условиях выхода по току хлората могут превосходить 90%.

Образовавшийся хлорат может подвергнуться восстановлению на катоде. Для предотвращения восстановления применяют защиту катода пленкой основных соединений хрома. С этой целью в электролит вводят 5—6 *г/л* $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Для поддержания слабокислой реакции в электролит систематически вводят небольшие количества HCl (концентрация ее в электролите 0,5—0,6 *г/л*). Добавка в раствор $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кроме предотвращения катодного восстановления хлората, является, в известных пределах, регулятором и индикатором кислотности.

При щелочной реакции бихромат переходит в хромат и электролит меняет цвет с оранжевого на желтый:



При подкислении вновь образуется бихромат



Электролиз ведут при pH 6—7. Ванны изготовляют из железа с фугеровкой из керамических плиток или из цемента. Катоды применяют железные, а аноды — графитовые. Стойкость графитовых анодов падает с повышением температуры, поэтому избегают

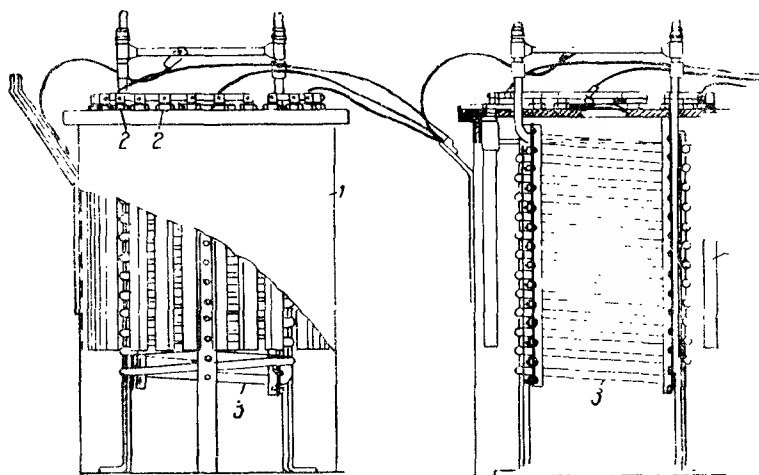


Рис. 206. Цилиндрическая ванна для получения хлората:

1—корпус; 2—анод; 3—катод.

нагревания электролита свыше 40—50°. Температуру регулируют при помощи железных змеевиков, охлаждаемых водой. Во избежание коррозии змеевики находятся под катодной поляризацией.

На рис. 206 представлена цилиндрическая ванна для получения хлората. Ванна состоит из цилиндрического железного корпуса диаметром 825 мм и высотой 1800 мм. В асбестоцементной крышке укреплены 24 графитовых анода сечением 50×50 мм, длиной 900 мм. Катодом служат стенки ванны и железный змеевик, помещенный в середине ванны. Нагрузка на ванну 1000 а. При производстве NaClO_3 исходный раствор содержит: 270—280 г/л NaCl ; 50—60 г/л NaClO_3 ; 5—6 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 0,5—0,6 г/л HCl . Плотность тока на графитовом аноде 300—500 а/м², при более высоких плотностях тока заметно увеличивается скорость разрушения графита. При правильной эксплуатации аноды служат

около года. Катодная плотность тока несколько ниже анодной (250–450 а/м^2). Напряжение на ваннах 3,5–5,0 в, средний выход по току 80–85%, расход энергии 6500 $\text{квт}\cdot\text{ч}$ на 1 т NaClO_3 . При непрерывной работе ванны располагают каскадом. В нижней ванне каскада содержится 280–300 г/л NaClO_3 и 160–180 г/л NaCl . Раствор фильтруют, нагревают до 90° для разложения гипохлорита, нейтрализуют и упаривают до плотности 1,6 г/см^3 . При выпарке кристаллизуется NaCl , который возвращают в производство. Упаренный раствор содержит 900 г/л NaClO_3 , 80–90 г/л NaCl и 17–18 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Раствор перекачивают в бак с мешалкой, нагревают до 100° и донасыщают хлоратом, полученным из маточных растворов. Раствор, содержащий после донасыщения 1050–1100 г/л NaClO_3 плотностью 1,63 г/см^3 , поступает на кристаллизацию при 40°. Полученные кристаллы хлората отделяют от раствора на центрифугах и направляют в вакуум-сушилку. Маточный раствор выпаривают, и полученный хлорат идет на донасыщение растворов перед кристаллизацией. Вторичный маточный раствор смешивают с рассолом, питающим ванны. Схема производства NaClO_3 представлена на рис. 207.

NaClO_3 имеет ограниченное применение, так как эта соль гигроскопична, однако непосредственное получение KClO_3 в электролизере затруднительно ввиду невысокой растворимости этой соли. Поэтому ведут электролиз смешанных электролитов или разделяют процесс на две стадии.

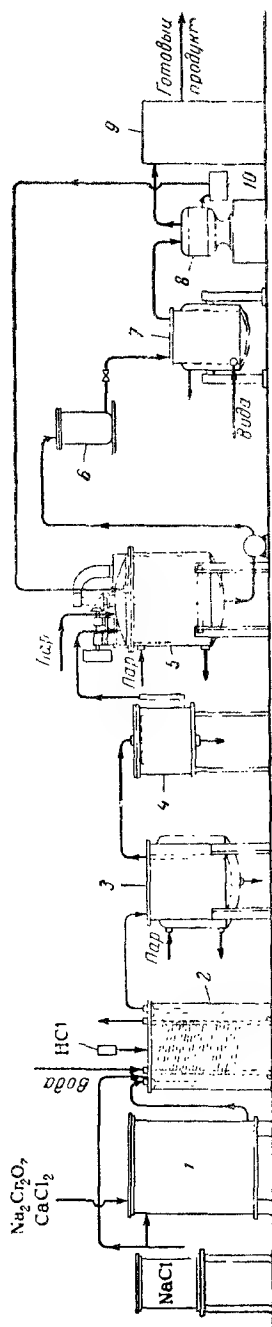
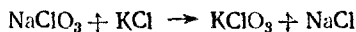


Рис. 207. Схема производства NaClO_3 :

1—растворитель; 2—ванна; 3—отстойник; 4—песочный фильтр; 5—вакуум-выпарной аппарат; 6—песочный фильтр; 7—центрифуга; 8—кристаллизатор; 9—готовый продукт; 10—сборник для маточного раствора.

При этом подвергают электролизу в ванне без диафрагмы раствор NaCl , а затем, путем обменного разложения (конверсии) с KCl , получают KClO_3 :



Данные о растворимости хлоратов Na и K в воде приведены в табл. 49.

При получении KClO_3 электролизом смешанного электролита раствор, поступающий в ванны, содержит 70—100 г/л KClO_3 ;

ТАБЛИЦА 49

Влияние температуры на растворимость NaClO_3 и KClO_3

Температура, °C	Растворимость, %	
	NaClO_3	KClO_3
0	45,1	3,2
15	47,6	5,8
20	49,7	6,8
40	56,5	12,7
60	59,5	20,6
80	63,6	28,4
100	67,1	36,0

100—130 г/л KCl . Раствор охлаждают до 35—40° и выделяют кристаллы KClO_3 . В случае необходимости их подвергают перекристаллизации. Маточный раствор корректируют до первоначального состава и возвращают в электролиз.

Условия электролиза для смешанного электролита не изменяются. Расход энергии несколько ниже, чем для NaClO_3 и составляет около 6000 *квт-ч* на 1 *т* KClO_3 .

На получение 1 *т* KClO_3 расходуют 0,61—0,65 *т* KCl ; 15—20 *кг* HCl ; 1,5—2,0 *кг* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

§ 3. Получение перхлоратов и хлорной кислоты

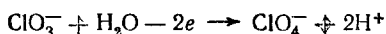
В хлорной кислоте содержится 64% кислорода. В ряду кислотных кислот хлора это наиболее сильная и устойчивая кислота. Ее применяют в гальванотехнике, фотографии, в некоторых гальванических элементах и как окислитель. Хлорнокислые соли (перхлораты) используют в пиротехнике и в технологии взрывчатых веществ. Перхлорат магния применяют как осушающее вещество.

Перхлораты могут быть получены химическим и электрохимическим путями. При электрохимическом способе электролизу подвергается раствор хлората натрия. Образующийся при этом

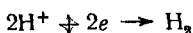
перхлорат натрия перерабатывается путем конверсии в перхлорат калия или аммония, а также в хлорную кислоту. Самостоятельное использование перхлората натрия ограничено вследствие ее высокой гигроскопичности. Ниже приводится растворимость в воде (в г / 100 г) различных перхлоратов:

	NaClO ₄	NH ₄ ClO ₄	KClO ₄
При 25°	209,6	26,6	2,54
60°	285,2	51,6	8,7

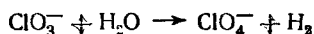
При электролизе анодная реакция протекает по уравнению:



На катоде разряжаются ионы водорода:



Суммарная реакция в ванне может быть представлена:



Следовательно, в ванне не должно происходить заметного изменения кислотности.

Потери тока происходят вследствие частичного разряда OH^- и при малой концентрации ClO_3^- в конце процесса становятся значительными. Для нормального хода электролиза необходимо поддерживать кислотность в пределах 0,1—0,15 г/л HCl. При избытке кислоты происходит химическое разложение хлората, возможен также разряд ионов хлора на аноде.

Анодным материалом может служить только платина, применяемая в виде тонкой фольги, проволоки или сетки. Лучшими катодными материалами являются никель, нержавеющая сталь и графит. При использовании железных катодов рекомендуется во избежание восстановления вводить в электролит 0,5% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

В исходном электролите содержание NaClO_4 доходит до 900—1000 г/л (за счет увеличения молекулярного веса и отчасти испарения воды). Электролиз ведут при 30—60° с анодной плотностью тока 3000—7000 а/м² и с катодной 1000—2000 а/м². Начальный выход по току около 95%, к концу процесса при концентрации NaClO_3 ниже 50 г/л выход по току падает до 40%. Средний выход по току составляет около 85%. Напряжение на ванне при межэлектродном расстоянии 10 мм, температуре 40° и анодной плотности тока 4000 а/м² равно около 6,0 в. Расход энергии при этих условиях 3000—3200 квт-ч на 1 т NaClO_4 . Для получения KClO_4 проводят конверсию с хлоридом калия, а для получения NH_4ClO_4 рекомендуется вести обменное разложение с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, так как

при использовании хлорида аммония одновременно с перхлоратом аммония выделяется NaCl .

Считают, что можно использовать в качестве анода электролитически осажденную PbO_2 . С этой целью проводят электролиз раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с никелевым, угольным или танталовым (предварительно никелированным или платинированным) анодом. Во избежание катодного осаждения свинца к электролиту добавляют $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. На аноде осаждается слой PbO_2 толщиной 8—10 мм. При использовании PbO_2 в качестве анода для получения перхлоратов к раствору NaClO_3 добавляют 0,5 г/л NaF и не вводят $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Анодную плотность тока поддерживают 0,15 а/см², а катодную 0,07 а/см². Процесс протекает при напряжении 4,7—5,7 в с выходом по току 90%.

Наличие в перхлорате более 0,2% хлората значительно повышает его взрывоопасность. Поэтому стремятся к полному окислению хлората в перхлорат. При этом однако к концу процесса резко падает выход по току и на аноде выделяются значительные количества кислорода. Небольшой остаток хлората в электролите можно разрушить добавкой соляной кислоты.

Хлорную кислоту можно получить действием концентрированной соляной кислоты на твердый NaClO_4 :



При проведении этой реакции необходимо пользоваться перхлоратом с содержанием хлората не свыше 0,5%, в противном случае возникает опасность взрыва.

Хлорид натрия в этих условиях почти количественно выпадает в осадок.

Хлорную кислоту можно получать и непосредственно электролизом. Еще в 1898 г. Габер и Гринберг показали, что хлорная кислота может быть получена на гладком платиновом аноде непосредственно электролизом разбавленных растворов соляной кислоты. При этом на аноде протекают одновременно реакции окисления молекул воды и ионов хлора, образования хлорноватой кислоты и окисления ClO_3^- до ClO_4^- . Последний процесс в зависимости от условий электролиза и концентрации соляной кислоты может протекать с выходом по току от 0 до 45—50%. Сильное влияние на выход по току хлорной кислоты оказывает плотность тока. Как показали опыты К. Г. Ильина и Д. П. Семченко, при анодной плотности тока 500 а/м² выход по току едва достигает 15%, а на аноде в основном выделяется хлор. С возрастанием плотности тока выход по току в расчете на хлорную кислоту возрастает, а при 4000 а/м² достигает 40—45%. Диаграмма баланса анодных реакций при этой плотности тока и температуре 25° приведена на рис. 208.

Как видно из рис. 208, выход по току данного продукта определяется величиной отрезка между линиями, ограничивающими

поле этого продукта на перпендикуляре, восстановленном из точки, отвечающей концентрации соляной кислоты.

Из рис. 208 следует, что при концентрации HCl 0,1 моль/л на выделение хлора расходуется примерно 25% тока, на выделение кислорода—около 30%, на образование HClO_4 —40% и на катодное восстановление анодных продуктов—5%. Образование HClO_3 в этих условиях почти не происходит. Концентрация соляной кислоты также оказывает

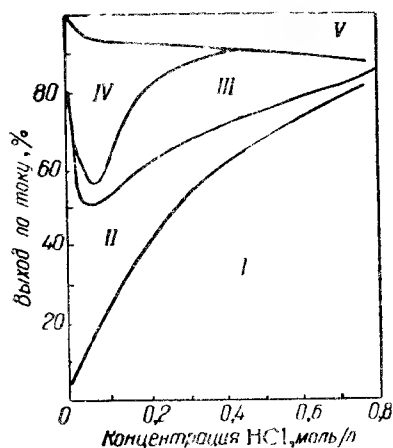


Рис. 208. Диаграмма баланса анодных продуктов при электролизе соляной кислоты разных концентраций (по данным К. Г. Ильина и Д. П. Семченко).

Поля: I— Cl_2 ; II— O_2 ; III— HClO_3 ; IV— HClO_4 ; V—восстановление у катода.

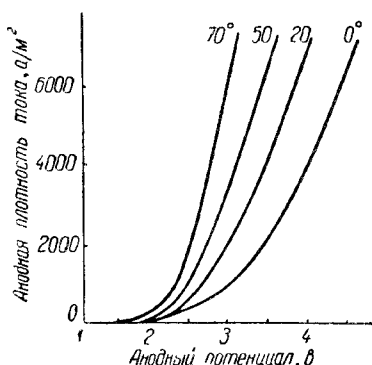


Рис. 209. Поляризационные анодные кривые при электролизе 0,1 н. раствора HCl при различных температурах (по данным Д. П. Семченко и И. И. Аппенина).

очень сильное влияние на характер анодных процессов. С ростом концентрации соляной кислоты большое развитие получает процесс выделения хлора, а доля тока, идущая на выделение кислорода, падает. При средних концентрациях значительная часть тока расходуется на образование хлорноватой кислоты. Максимальный выход по току хлорной кислоты соответствует 0,1 н. раствору HCl . При более высоких и более низких концентрациях соляной кислоты выход по току хлорной кислоты резко падает и, например, при 0,4 моль/л HCl практически становится равным нулю.

Для образования на аноде хлорной кислоты требуется высокое перенапряжение выделения хлора и кислорода, чему способствует низкая температура электролита. Так, если в условиях описанных выше опытов поднять температуру при электролизе с 25 до 50°, то выход по току хлорной кислоты уменьшится примерно вдвое.

Анодные поляризационные кривые при электролизе 0,1 н. раствора HCl представлены на рис. 209.

Из рис. 209 следует, что анодный потенциал процесса образования HClO_4 очень высок и достигает при плотности тока 4000 а/м^2 и температуре 25° примерно $3,4 \text{ в}$.

При длительной работе и непрерывном добавлении соляной кислоты возможно получение растворов, содержащих значительные концентрации хлорной кислоты.

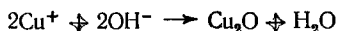
Глава XXXVIII

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. Получение закиси меди

Закись меди служит исходным продуктом для приготовления CuCl , а также может быть использована для приготовления CuO и других солей и соединений. Она также входит в состав красок для подводной части морских кораблей. Такая краска препятствует обрастанию подводной части корабля водорослями.

Закись меди получают электролизом концентрированного раствора хлорида натрия. Процесс проводят в деревянных ваннах без футеровки с применением медных катодов и анодов. Вначале на аноде медь переходит в раствор в виде Cu^+ ; на катоде выделяется водород и образуется щелочь. Закись меди образуется в результате вторичного процесса:



При температуре выше 70° получается безводная Cu_2O в виде тонкого порошка кармино-красного цвета. При более низких температурах выпадают гидроокиси.

Электролиз проводится при $70\text{—}90^\circ$ и одинаковых анодной и катодной плотностях тока (200 а/м^2) с выходом по току 99%. Напряжение на ванне около $4,0 \text{ в}$. Расход энергии 1600 квт-ч на 1 т Cu_2O . Полученную Cu_2O сохраняют под водой. Высушивание после промывки в этиловом спирте ведут в тонком слое, в вакууме.

§ 2. Получение свинцовых белил

Свинцовые белила $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ —наилучший белый пигмент для масляных красок, отличающихся высокой кроющей способностью.

Свинцовые белила раньше получали электролитическим путем по способу Лукова. Свинцовый анод растворялся в 1,5% растворе смеси хлората и карбоната натрия, взятых в отношении 4 : 1. Электролиз проводили при комнатной температуре с анодной плот-

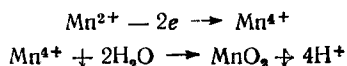
ностью тока 50 а/м^2 . Катод, на котором разряжаются ионы H^+ , изготовлялся из сплава свинца и сурьмы. Напряжение на ванне около 2 в. Так как CO_3^{2-} связывался свинцовой солью и переходил в осадок, то для поддержания устойчивой концентрации ионов карбоната в электролит продували CO_2 . При уменьшении концентрации ионов хлората или при увеличении анодной плотности тока свыше 50 а/м^2 , аноды пассивировались и на них выделялся кислород.

В более новом способе Сперри, катод окружают матерчатой диафрагмой. Католит содержит 4% ацетата натрия и 3—5% соды. В анолите содержится 4% ацетата натрия, 0,2% соды и 0,05% бикарбоната натрия.

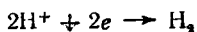
Донасыщение CO_2 проводится только в католите. При температуре 40° и анодной плотности тока 300 а/м^2 напряжение на ванне составляет 3,5 в, а выход по току—97%. На 1 т свинцовых белил расходуется 500 кВт-ч электроэнергии.

§ 3. Получение двуокиси марганца

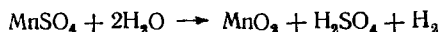
Искусственно полученная MnO_2 отличается, по сравнению с минералом пиролюзитом, высокой чистотой, дисперсностью и реакционной способностью. Искусственная MnO_2 находит применение в гальванических элементах, используется в противогазах, поглощающих CO , может также применяться для поглощения паров ртути. Электролитический способ получения MnO_2 основан на окислении ионов Mn^{2+} в сернокислом растворе и на последующем взаимодействии Mn^{4+} с водой по реакциям:



На катоде протекает разряд ионов H^+ и выделяется водород:

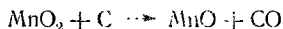


Так как электролизу подвергают сульфат марганца MnSO_4 , то суммарную реакцию можно представить так:

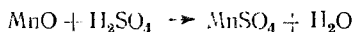


Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $\varphi_{\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}}$ равен +1,58 в, следовательно, конкурирующим анодным процессом может быть окисление H_2O , но на аноде из свинца, покрытого слоем PbO_2 , перенапряжение выделения кислорода велико. Таким образом создаются условия для образования Mn^{4+} с высоким выходом по току. Слишком высокая кислотность затрудняет гидролиз соли Mn^{4+} и благоприятствует накоплению соединений Mn^{3+} .

Для получения исходного раствора MnSO_4 природный пиролюзит восстанавливают в керамических муфелях углем (древесным) при 800:



Полученную MnO охлаждают без доступа воздуха и растворяют в H_2SO_4 :

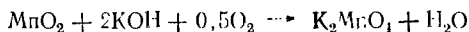


Для осаждения железа и других тяжелых металлов раствор нейтрализуют избытком MnO . Железо предварительно окисляют кислородом воздуха. Процесс проводят в деревянных или железных ваннах, футерованных свинцом (или винипластом). Электроды изготовляют из свинца. Исходный раствор содержит 250—300 г/л MnSO_4 и 50 г/л H_2SO_4 . Электролиз ведут при 20—25° с анодной плотностью тока, 500 а/м², напряжением на ванне 3,0—3,5 в и выходом по току 80—85%. Электролит вырабатывают до содержания 50 г/л MnSO_4 и направляют на донасыщение MnO . Двоокись марганца выделяется в виде черного, дисперсного порошка. Ее промывают до исчезновения кислой реакции и сушат в вакуум-сушилке. Расход энергии около 2000 квт·ч на 1 т MnO_2 .

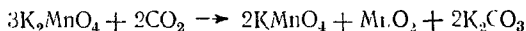
При повышении температуры электролита до 80—90° и снижении плотности тока до 100 а/м² двоокись марганца осаждается в виде плотного осадка.

§ 4. Получение перманганата калия

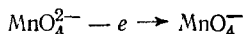
Перманганат калия применяется как окислитель в тонкой химической технологии, в аналитических работах, в фотографии, в медицине и др. Исходным сырьем для его получения служит пиролюзит, который сплавляют при доступе воздуха с КОН:



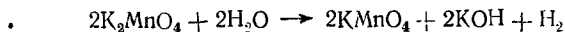
Сплав выщелачивают водой, а раствор обрабатывают CO_2



При этом $\frac{1}{3}$ Mn возвращается для новой переработки, кроме того, расходуется едкая щелочь. Окисление манганата в перманганат целесообразно вести электрохимически:



Окисление манганата сопровождается образованием у катода КОН. Суммарную реакцию всего процесса можно описать уравнением:



Как видно из этого уравнения, при электролизе используется весь марганец и регенерируется щелочь.

Ванны для электролиза изготавливают железными, аноды—из никелированной железной сетки, катоды—железные. Для уменьшения вредного процесса—катодного восстановления иона MnO_4^- —катодная плотность тока должна значительно превосходить анодную, поэтому катодная плотность тока 700 а/м^2 , а анодная— $80\text{—}90 \text{ а/м}^2$.

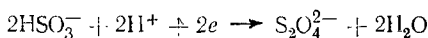
Исходный раствор содержит: $200\text{—}225 \text{ г/л } \text{K}_2\text{MnO}_4$; $10\text{—}15 \text{ г/л } \text{KMnO}_4$; $150\text{—}200 \text{ г/л } \text{KOH}$. Процесс проводят при температуре электролита $40\text{—}60^\circ$ и напряжении на ванне $2,6\text{—}3,0 \text{ в}$. Начальный выход по току составляет 80% , к концу процесса— 25% , в среднем около $50\text{—}60\%$. Электролиз заканчивают при содержании в электролите K_2MnO_4 $20\text{—}25 \text{ г/л}$. Образовавшийся плохо растворимый KMnO_4 выпадает на дно электролизера.

Маточный раствор (электролит) возвращают в производство. Расход энергии составляет 700 квт-ч на $1 \text{ т } \text{KMnO}_4$.

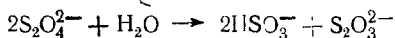
§ 5. Получение гидросульфита натрия

Процессы электрохимического восстановления в химической технологии неорганических веществ применяются крайне редко. Почти единственным примером такого процесса является получение гидросульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (гидросернистокислый натрий). Эта соль—сильный восстановитель и применяется при синтезе органических красителей и в процессах окрашивания тканей.

Электролизу подвергают растворы, содержащие NaHSO_3 . В качестве катода используют свинец. Электролиз ведут в электролизере с диафрагмой при 20° . Реакция восстановления протекает по уравнению:



Образовавшийся гидросульфит разлагается:



Для снижения роли этого процесса работают с высокой объемной плотностью тока (свыше 100 а/л). Удаётся получить растворы с концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ до $150\text{—}170 \text{ г/л}$. Напряжение на ванне порядка $6\text{—}7 \text{ в}$, а выход по току $50\text{—}70\%$. Способ не имеет широкого применения.

Глава XXXIX

ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Процессы электролиза используют для очистки веществ от примесей, присутствующих в виде ионов. Области применения электролиза для этих целей довольно разнообразны.

§ 1. Обессоливание воды электролизом

Значительное место занимают процессы обессоливания воды. При этом возможно как полное обессоливание воды, т. е. получение продукта по содержанию солей близкого к дистилляту, так и частичное—превращение соленой воды в обычную питьевую воду и воду, пригодную для технических целей.

Существует несколько методов обессоливания воды. Наиболее перспективный метод—электрохимический, который по своим технико-экономическим показателям превосходит дистилляцию и ионообменную очистку.

Принцип электрохимического обессоливания воды заключается в следующем. Если в ванну, разделенную диафрагмами на три

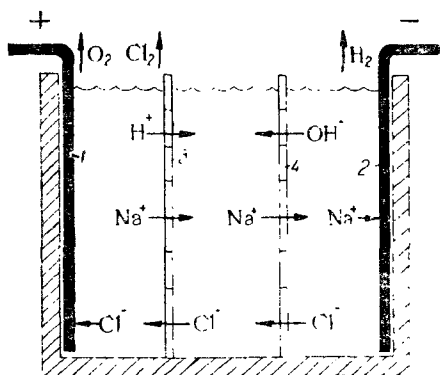


Рис. 210 Схема обессоливания в трехкамерной ванне с электрохимически неактивными диафрагмами:

1—анод; 2—катод; 3—анодная диафрагма; 4—катодная диафрагма.

отделения (рис. 210), залить воду, содержащую растворенные соли, например хлорид натрия, в крайние отделения поместить электроды и вести электролиз, то анионы током будут переноситься в анодное пространство. На аноде выделяются кислород и хлор и образуется кислота; на катоде—водород и щелочь.

По мере прохождения тока концентрация солей в среднем пространстве снижается и, наконец, станет близкой к нулю, т. е. произойдет обессоливание воды в среднем пространстве. Однако таким способом нельзя достичь вполне хорошего результата, так как диафрагмы не являются униполярными проводниками электричества. Поэтому, по мере увеличения щелочности и кислотности в камерах с электродами, в процессе переноса тока начнут все в большей степени принимать участие H^+ и OH^- . В среднем пространстве они образуют воду.

Предположим, что крайние отделения аппарата бесконечно велики и заполнены чистой водой, а соленой водой заполнено только среднее пространство. Тогда при прохождении тока ионы из среднего пространства будут переходить в крайние, не создавая в них сколько-нибудь заметной концентрации электролита (щелочи и кислоты). Следовательно, обратным поступлением ионов в среднее пространство благодаря диффузии и движению ионов под влиянием тока можно пренебречь. В этих условиях $1F$ прошедшего электричества соответствует удаление из среднего

пространства 1 *г-экс* электролита. Таким образом, удаление электролита из среднего пространства будет происходить со 100%-ным использованием тока. В практических условиях часть тока будет расходоваться на перенос ионов из крайних пространств в среднее, а также на вывод из среднего пространства ионов, попавших в него в результате диффузии через диафрагмы. Поэтому полезное использование тока будет значительно меньшим.

Выход по току при очистке воды—отношение реально удаленного из среднего пространства количества электролита к тому количеству, которое должно быть удалено при полном использовании тока. В трехкамерных аппаратах обычно выход по току не превышает 20%. А так как из-за малой электропроводности раствора к электродам приходится прикладывать большую разность потенциалов, то удельный расход электроэнергии оказывается довольно большим.

Для снижения себестоимости процесса следует использовать образующуюся на катоде щелочь для предварительного осаждения из очищаемой воды гидроокисей труднорастворимых металлов. Таким образом, на очистку воды, поступающей в электролизер после осаждения гидроокисей, затрачивается меньше электроэнергии, так как она содержит меньше ионов-примесей.

Ванна для электрохимической очистки воды имеет высоту 1000 мм и диаметр 220 мм (рис. 211). Внутри ее расположен железный цилиндр диаметром 76 мм. Вокруг внутреннего цилиндра на эбонитовых распорных кольцах концентрически расположены две асбестовые диафрагмы. Между асбестовыми диафрагмами помещены десять цилиндрических керамических диафрагм диаметром 20 мм, в каждой из них находится анод из платиновой проволоки. Катодами служат железный кожух ванны и внутренний железный цилиндр.

Производительность двух последовательно соединенных ванн при снижении содержания солей в воде от 250 до 5 мг/л составляет 200 л/час. Нагрузка на ванну 25—35 а при напряжении от 120 до 220 в. Расход энергии около 30 квт-ч на 1 м³ воды.

Значительное усовершенствование способа электрохимической очистки воды достигнуто в последнее время в результате применения электрохимически активных (ионообменных) диафрагм. Эти диафрагмы способны пропускать ионы только одного знака. Вследствие этого резко повышается эффективность процесса обессоливания и снижается расход электроэнергии. Принцип работы ванны с ионообменными диафрагмами показан на рис. 212. Левая диафрагма имеет положительный заряд и, следовательно, оказывается непроницаемой для катионов, которые под влиянием поля движутся из анодного пространства к катодному. Равным образом анионы из катодного пространства не могут проникнуть через левую диафрагму в среднее пространство. Таким образом, ток через ванну переносится только за счет ухода ионов из сред-

него пространства в крайние. Следовательно, выход по току оказывается равным единице. На практике строгой селективности диафрагмы добиться невозможно, некоторое количество ионов противоположного знака все же проходит через нее и выход по току

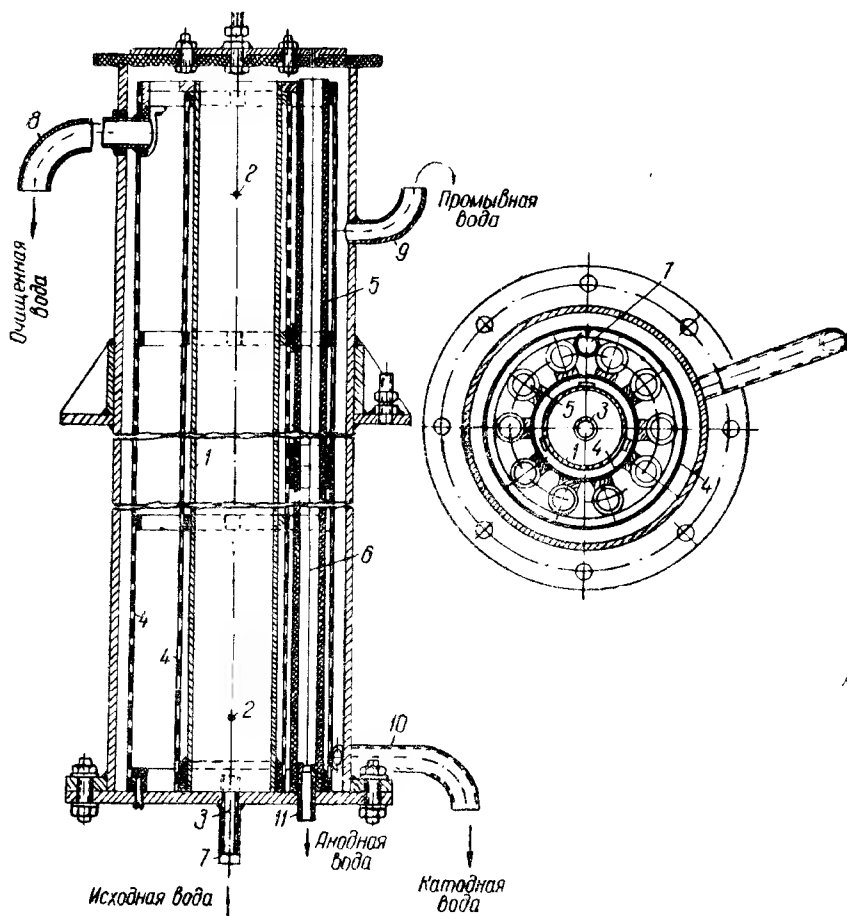


Рис. 211. Ванна для очистки воды электролизом:

1—дополнительный катодный железный цилиндр; 2—отверстие для стока катодной воды; 3—штуцер для стока катодной воды; 4—катодная диафрагма; 5—анодная диафрагма; 6—платиновый анод; 7—штуцер для ввода исходной воды; 8—переливная труба для спуска очищенной воды; 9—труба для спуска промывной воды; 10—труба для отвода катодной воды; 11—труба для спуска анодной воды.

оказывается ниже единицы. Хорошие ионообменные диафрагмы позволяют вести процесс очистки воды с выходом по току $\sim 85\%$.

Обычно ванны для очистки воды делают многокамерными фильтрпрессного типа с чередующимися катионо- и анионопроницаемыми диафрагмами. Электроды помещают в крайних камерах.

При таком расположении диафрагм рассольные камеры и камеры обессоливаемой воды располагают последовательно друг за другом.

Селективно-действующие диафрагмы готовят в виде пластин из катионо- или анионообменной смолы со связующим материалом. Расход электроэнергии в ваннах с такими диафрагмами

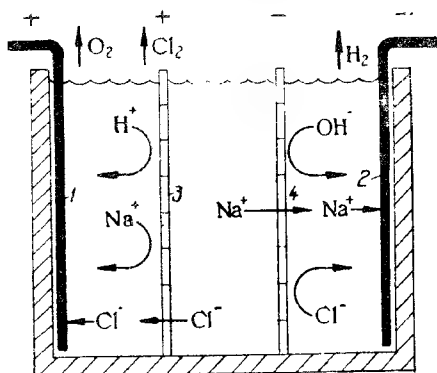


Рис. 212. Схема обессоливания в трех-камерной ванне с электрохимически активными диафрагмами:

1—анод; 2—катод; 3—анионопроницаемая диафрагма; 4—катионопроницаемая диафрагма.

при очистке речной воды до остаточного содержания солей 5 мг/л составляет около 7 кВт-ч на 1 м³ воды, т. е. примерно в 4 раза ниже, чем в ваннах с обычными диафрагмами. Естественно, что с увеличением содержания солей в воде удельный расход электроэнергии возрастает (рис. 213).

§ 2. Очистка веществ от электролитов

Довольно часто приходится отделять твердые продукты, взвешенные в растворе, от электролитов.

Если в среднее отделение сосуда, разделенного на три части диафрагмами, проницаемыми для ионов, но непроницаемыми для более крупных частиц, залить суспензию какого-нибудь вещества, а в крайние отделения—чистую воду, то благодаря диффузии электролиты будут переходить из среднего пространства в крайние. Меняя время от времени воду, в крайних отделениях аппарата можно добиться достаточно полного удаления электролитов из среднего пространства. Однако этот процесс, называемый диализом, протекает очень медленно. Для ускорения процесса в крайние отделения помещают электроды и через них пропускают постоянный ток. При этом процесс удаления электролитов из среднего пространства резко возрастает, так как на диффузию накладывается перенос ионов током из среднего пространства в

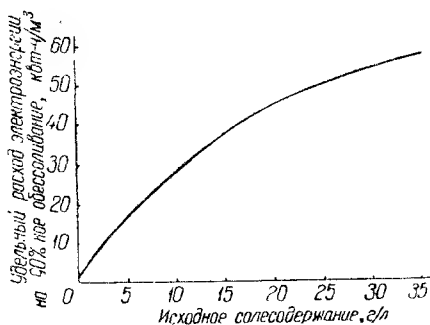


Рис. 213. Зависимость удельного расхода электроэнергии от исходного содержания соли в кВт-ч на 1 м³ обессоленной воды (по данным О. С. Ленчевского).

крайние. Этот процесс называется *электродиализом*, а аппараты, в которых он совершается,—*электродиализаторами*. В принципе электродиализ сходен с процессом обессоливания воды электролизом, а схема простейшего электродиализатора аналогична представленной на рис. 210. Очищаемое от электролитов вещество, взвешенное в воде, помещают в среднее пространство. Процесс обычно ведут при градиентах потенциала 150—250 в/см, а общее напряжение на электродах электродиализатора достигает порядка 2000 в. Необходимость больших градиентов потенциалов объяс-

няется малой электропроводностью растворов, особенно в конце очистки.

Электродиализ в трехкамерном аппарате требует значительного расхода воды. В противном случае в крайних отделениях накапливается щелочь (у катода) и кислота (у анода), и поэтому процесс очистки замедляется и даже останавливается.

В. А. Каргин, Р. П. Ластовский и Т. А. Матвеева усовершенствовали процесс

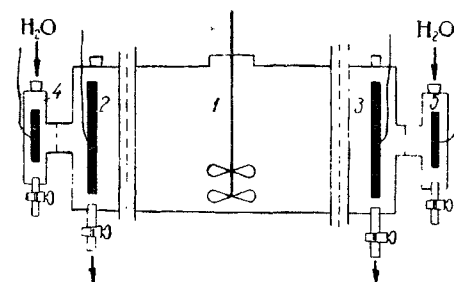


Рис. 214. Пятикамерный электродиализатор:

1—средняя камера; 2, 3—боковые электродные камеры; 4, 5—вспомогательные электродные камеры.

электродиализа, создав электродиализатор с боковыми электродными камерами (рис. 214).

Пятикамерный диализатор отличается от трехкамерного наличием двух небольших вспомогательных камер. Эти камеры соединены с основными камерами сравнительно узкими каналами, имеющими хорошо проницаемые диафрагмы.

К электродам боковых и вспомогательных малых камер прикладывается дополнительная разность потенциалов и в малые камеры переносятся из боковых все удаляемые примеси. Таким образом, предотвращается процесс обратной диффузии. Узкий канал играет роль электрической ловушки для ионов, поскольку в нем велик градиент потенциала, а конвективное перемешивание растворов предотвращается диафрагмами (в каналах). Воду меняют только в боковых камерах, благодаря чему резко уменьшается ее расход. В малых камерах таких аппаратов могут быть концентрированы ценные примеси, содержащиеся в растворе в виде ионов. Напряжение между основными электродами составляет 1500—1800 в, а напряжение между основным и вспомогательным электродами—300 в, причем вспомогательный катод относительно основного катода электроотрицателен, а вспомогательный анод относительно основного анода положителен. В этом аппарате полная очистка вещества от электролита достигается за 4—5 час.

В качестве диафрагм в аппаратах может быть применена вискозная пленка, нанесенная на марлю. Катоды изготовляют из нержавеющей стали или графитовые, аноды—из платиновой сетки.

Глава XL

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

§ 1. Общие сведения

Попытки электрохимического синтеза органических соединений известны давно, однако строгая систематизация процессов в этой области электрохимии отсутствует.

В ряде же частных случаев электрохимические методы синтеза органических соединений успешно применяются. Применение электрохимических методов в промышленном органическом синтезе определяется возможностью проведения реакций восстановления или окисления ряда органических соединений без применения специальных окислителей или восстановителей в очень широком интервале окислительно-восстановительных потенциалов.

Следует отметить, что электрохимическим методом можно очень точно задавать то значение окислительно-восстановительного потенциала, которое обеспечивает протекание реакции в нужном направлении.

Кроме того, развитая поверхность электрода, на которой происходит реакция, ускоряет процесс.

Реакции органического синтеза, связанные с восстановлением или окислением, обычно представляют собой многостадийные процессы, идущие с образованием ряда промежуточных продуктов, каждый из которых может являться целевым продуктом синтеза.

Область промышленного применения электрохимических методов ограничивается в настоящее время рядом факторов. Сама сущность процесса электролиза определяет необходимость ведения процесса в электропроводящей жидкой фазе. Ввиду этого возможность проведения электрохимического окисления или восстановления ограничивается кругом веществ, более или менее растворимых в водных или водо-спиртовых растворах электролитов. Применение неводных растворителей затрудняется тем, что эта область электрохимии мало исследована. Некоторые перспективы открывает возможность электролиза нерастворимых в электролите веществ при суспензировании или эмульгировании смесей энергичным размешиванием при добавлении поверхностно-активных веществ.

* Глава написана В. В. Беренблитом.

Значительные трудности связаны с созданием условий, обеспечивающих протекание реакции в нужном направлении.

Принято считать, что электрохимические методы, связанные с расходом больших количеств электроэнергии, являются дорогими методами. Это утверждение далеко не всегда справедливо. Например, в себестоимости продуктов электровосстановления нитробензола, таких как *n*-аминофенол и бензидин, затраты на электроэнергию не превышают 10% от общей суммы затрат.

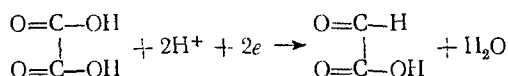
В настоящее время путем электрохимического синтеза в промышленном масштабе получают бензидин, *n*-амидофенол, янтарную кислоту, глюконовую кислоту, пиперидин, маннит и сорбит, а также целый ряд фторуглеродных соединений, получаемых при электрохимическом фторировании органических соединений по методу Саймонса.

Процессы электрохимического окисления органических веществ изучены в гораздо меньшей степени, чем процессы электрохимического восстановления. Это происходит потому, что процессы анодного окисления, с одной стороны, часто сопровождаются растворением материала анода, с другой,—образованием на поверхности анода фазовых пленок окислов.

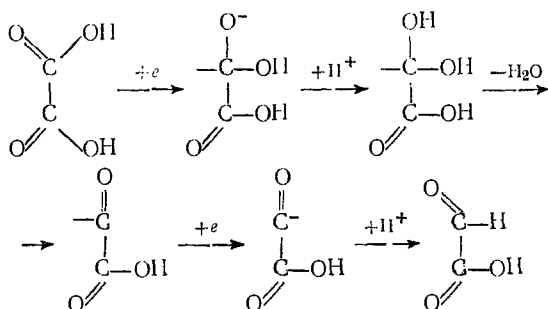
Ниже приводится описание ряда электрохимических способов получения органических соединений, которые имеют применение.

§ 2. Примеры синтезов, связанных с восстановлением органических соединений

Одним из наиболее исследованных процессов электрохимического восстановления органических соединений является процесс катодного восстановления щавелевой кислоты до глиоксалевой по реакции:

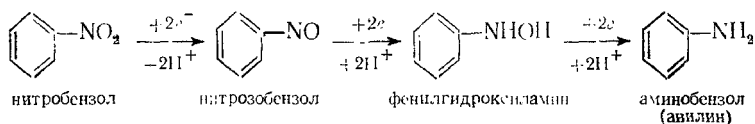


Глиоксалева кислота—исходное сырье для синтеза ванилина и ваниляля. Электродная реакция является сложной и состоит из ряда последовательных стадий:

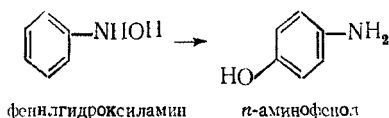


Кинетика электрохимического восстановления щавелевой кислоты сильно зависит от природы металла, используемого в качестве катода. Так, щавелевая кислота не подвергается восстановлению на катодах из никеля и платины и восстанавливается на катодах из ртути, свинца, амальгамы таллия и кадмия. Это влияние определяется положением потенциала нулевого заряда электрода. Наиболее эффективными являются катоды из кадмия, потенциал нулевого заряда которого наиболее сильно сдвинут в электроотрицательную сторону.

Электрохимическое восстановление ароматических нитросоединений до соответствующих аминов протекает в три стадии с участием в каждой из них двух электронов и двух протонов:



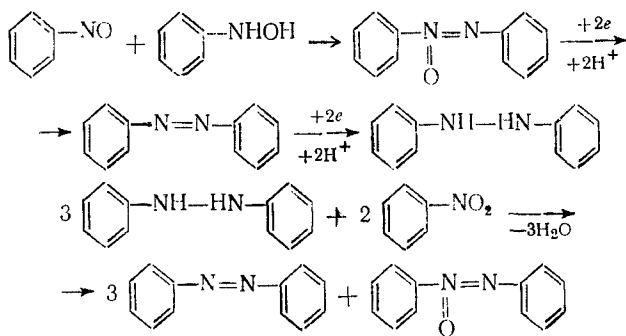
Однако в зависимости от условий проведения процесса, в результате химических реакций промежуточных продуктов в процессе электролиза может образовываться также ряд других веществ, способных явиться целевыми продуктами электролиза. Так, в сильноокислой среде продукт второй стадии восстановления фенилгидроксиламин легко перегруппировывается в *n*-аминофенол, используемый в качестве проявителя в фотографии:



В последнее время индийскими исследователями разработаны условия для реализации этого процесса в промышленных масштабах. Электрохимический синтез *n*-аминофенола осуществляется электролизом смеси нитробензола с 20—30% раствором серной кислоты на вращающихся катодах из амальгамированной меди или монель-металла с выходом 65—73%. Скорость вращения катода 2500 об/мин, оптимальная плотность тока в этих условиях достигает 2000 *а/м*², напряжение на электродах 3,8—4,6 в. Соотношение нитробензола и серной кислоты варьируют от 1 : 7 для 20% раствора H₂SO₄ до 1 : 4 для 30% раствора H₂SO₄. Выделение *n*-аминофенола осуществляется выпаркой электролита под вакуумом. Расход электроэнергии составляет 7,3 *квт-ч* на 1 *кг* *n*-аминофенола.

В щелочной среде при взаимодействии нитрозобензола с фенилгидроксиламином легко образуется азоксибензол, который затем при катодном восстановлении образует последовательно азобен-

зол и гидразобензол. Гидразобензол, взаимодействуя с нитробензолом, вновь образует азоксибензол и азобензол:



Таким образом, поскольку последняя реакция протекает с заметной скоростью, в щелочной среде происходит накопление азобензола до тех пор, пока имеется исходный нитробензол, и лишь после этого начинается восстановление азобензола до гидразобензола. Практически процесс получения азобензола можно осуществить электролизом спирто-водного раствора нитробензола в присутствии ацетата натрия на катодах из никелевой сетки. При интенсивном перемешивании смеси нитробензола и воды благодаря эмульгированию нитробензола удастся восстанавливать его непосредственно в водной щелочной среде. При электролизе с катодами из никелевой сетки нитробензол восстанавливается до азобензола, который выделяется в виде нерастворимых в воде кристаллов, что сильно облегчает выделение конечного продукта по сравнению с электролизом в водо-спиртовой среде, где продукты электролиза растворимы в электролите. При электролизе с като-

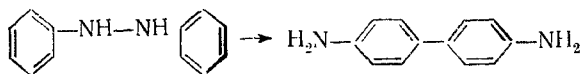
ТАБЛИЦА 50

Влияние материала катода на природу и выходы продуктов электролиза нитробензола

Катод	Католит		$D_k, \text{ а/м}^2$	Выход азо-бензола %	Выход гидразо-бензола %	Выход по току гидразо-бензола %
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{ г/л}$	$\text{NaOH}, \text{ г/л}$				
Fe (гладкое)	110	55	150—300	46	9	8
Ni (сетка)	110	55	150—300	97	0	1
Zn (гладкий)	110	80	200—300	0	84	8
Zn (губка)	110	110	480—720	4,5	92	7
Zn (губка)	200	110	720—1200	0,6	93	77
Pb (губка)	200	110	1200	3,3	90	75
Cd (губка)	100	110	3000	0	96	66
Zn (губка)	100	110	3000	0	96	82
Sn (губка)	100	110	3000	0	97	88

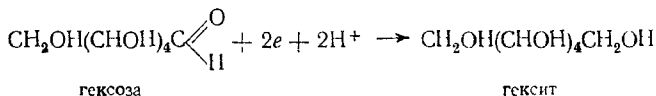
дами из гладкого цинка нитробензол восстанавливается до гидразобензола, также выделяющегося в виде нерастворимых в водной среде кристаллов. Применяя катоды, покрытые слоем губчатого цинка, олова или кадмия, процессы можно значительно интенсифицировать и вести электролиз при значительно более высокой плотности тока (табл. 50).

Гидразобензол в результате перегруппировки, легко протекающей в кислой среде, дает бензидин, широко используемый при синтезе самых различных красителей:



Для осуществления этого синтеза в промышленных условиях электролиз ведут с разделением катодного и анодного пространств асбестовой диафрагмой при интенсивном перемешивании католита. Катодами служит листовой свинец, покрытый цинковой губкой, анодами—никелированное железо или свинец. В качестве анолита применяется 10% раствор NaOH. Процесс ведут при 70—80° с плотностью тока $\sim 2000 \text{ а/м}^2$ и напряжением на электродах 9—10 в.

В промышленном масштабе осуществляется также электрохимическое восстановление глюкозы и маннозы для синтеза стереоизомерных гекситов—сорбита и маннита.



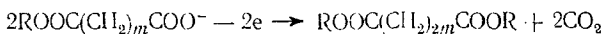
Электровосстановление протекает на амальгамированном свинцовом катоде при плотности тока до 200 а/м^2 .

§ 3. Примеры синтезов, связанных с окислением органических соединений

Среди процессов анодного окисления практическое применение получили процессы электрохимической конденсации на основе синтеза Кольбе, процессы окисления спиртов до кислот и процессы электрохимического фторирования.

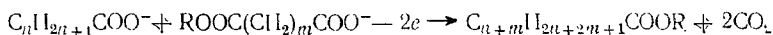
При электролизе солей карбоновых кислот в щелочной среде происходит электрохимическое окисление анионов карбоновых кислот, сопровождаемое отщеплением карбоксильной группы с выделением CO_2 и димеризацией углеводородных остатков. Процесс этот получил название синтеза Кольбе. Соли двухосновных карбоновых кислот не окисляются на аноде и не образуют продуктов синтеза Кольбе. Однако при электролизе моноэфиров двухосновных карбоновых кислот протекают процессы, подобные син-

тезу Кольбе, давая в качестве продуктов реакции дизфиры двух основных карбоновых кислот с удвоенным числом углеродных атомов:



Так, можно получить янтарную кислоту электролизом малоновой $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ и себациновую кислоту электролизом адипиновой $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$.

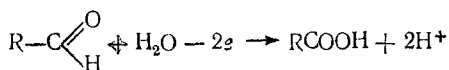
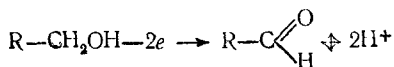
При электролизе смеси солей одноосновной кислоты с солями моноэфира дикарбоновой кислоты, наряду с описанными процессами, протекает процесс перекрестной конденсации с образованием эфира одноосновной кислоты с суммарным числом углеродных атомов в цепи:



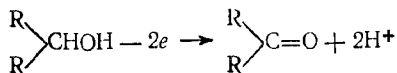
Процессы эти, очевидно, идут за счет взаимодействия свободных радикалов, образующихся на поверхности анода при разряде анионов. Таким же методом может быть подвергнут электрохимической конденсации также и ряд производных кислот: оксикислоты, ненасыщенные кислоты и т. д.

Эти синтезы обычно проводятся в безводном растворе метилата натрия в метиловом спирте в электролизерах без диафрагмы на платиновых или иридиевых анодах при плотностях тока 500—2000 а/м^2 .

Электрохимическое окисление первичных спиртов протекает в две стадии:

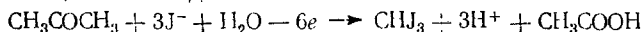


Электрохимическое окисление вторичных спиртов приводит к образованию соответствующего кетона, который является конечным продуктом анодного окисления:



Подобного рода процессы нашли промышленное применение при электрохимическом окислении глюкозы в глюконовую кислоту с целью получения глюконата кальция. Поскольку при электролизе глюкозы могут окисляться все шесть атомов углерода, а не только альдегидная группа, процесс ведут в очень мягких условиях, в присутствии брома, являющегося катализатором, при обязательном удалении глюконовой кислоты из сферы реакции в виде труднорастворимых солей.

На аноде могут быть осуществлены и реакции замещения, например получение иодоформа. Исходными веществами являются спирт или ацетон и иодистый калий:



Электролиз ведут с диафрагмой; анодами служат платиновые или магнетитовые пластины. Состав анолита: 1 л воды, 15 мл ацетона и 130 г КJ. Температура 40—45°, анодная плотность тока 4 *адм*².

§ 4. Примеры электрохимического фторирования органических соединений

Электрохимическое фторирование органических соединений— один из немногих методов электрохимического синтеза, который имеет промышленное применение ввиду того, что с его помощью удалось синтезировать ряд очень ценных продуктов.

Электрохимическое фторирование органических соединений представляет собой процесс анодного замещения электроположительного атома водорода в молекуле органического соединения на сильно электроотрицательный атом фтора. Ввиду высокого окислительного потенциала, при котором становится возможным такое замещение, и значительного перенапряжения осуществление этих процессов в водной среде не представляется возможным. При всех затруднениях, связанных с работой в столь агрессивной среде, как безводный фтористый водород, оказалось возможным реализовать на практике процессы электрохимического фторирования именно в нем. Безводный фтористый водород, как растворитель, является наиболее подходящей средой для проведения таких синтезов, поскольку, во-первых, перенапряжение выделения фтора достаточно высоко, что позволяет вести процесс без выделения элементарного фтора при довольно высоких анодных потенциалах; во-вторых, обладая высокой диэлектрической постоянной и способностью давать диссоциированные комплексы почти с любыми органическими веществами, имеющими функциональные группы, безводный фтористый водород образует хорошо электропроводящие растворы самых различных органических веществ; в-третьих, большинство полностью фторированных органических соединений нерастворимо в безводном фтористом водороде и, обладая значительно более высокой плотностью, эти соединения легко отслаиваются от безводного фтористого водорода. К тому же железная аппаратура в отсутствие влаги оказывается вполне устойчивой по отношению к безводному фтористому водороду и растворам большинства органических веществ в нем, а полученные в последнее время такие пластики, как полиэтилен и фторопласты, позволяют надежно герметизировать рабочую аппаратуру и изолировать токонесущие вводы в электролизер.

Большое значение имеет выбор материала анода, который был бы достаточно устойчивым при высоких анодных потенциалах и

не пассивировался. Наилучшие результаты были получены с никелевыми анодами, которые оказались в этих условиях более устойчивыми, нежели графит и даже платина.

Электрохимическому фторированию были подвергнуты органические соединения самых различных классов: карбоновые кислоты, простые эфиры, дикарбоновые кислоты, нитрилы, амины, ароматические и алициклические соединения, гетероциклические соединения, аминокислоты, ангидриды и галоидангидриды кислот, сульфокислоты и их производные и т. д. При электролизе органических соединений в растворе безводного фтористого водорода, наряду с замещением водорода на фтор, протекают также и процессы деструкции—разрушение углеродного скелета и отщепление функциональных групп.

Так, при фторировании карбоновых кислот значительное место занимает процесс декарбоксилирования, в результате которого получают насыщенные фторуглероды, либо полностью фторированные, либо содержащие один атом водорода, и лишь в небольших количествах образуются фторангидриды перфторкарбоновых кислот*. Например, электролиз раствора уксусной кислоты во фтористом водороде дает в качестве основных продуктов CF_4 , CF_3H и CO_2 и лишь в незначительных количествах CF_3COF и OF_2 . В случае масляной кислоты в основном получают C_3F_8 и $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$, а также C_2F_6 и CF_4 .

При фторировании ангидридов кислот выход фторангидридов перфторкислот увеличивается, а применение в качестве исходного продукта фторангидрида уксусной кислоты позволило повысить выход фторангидрида трифторуксусной кислоты до 70%. Такая же зависимость выхода фторангидридов перфторкислот от природы исходного продукта наблюдается и в случае фторирования сульфокислот.

С помощью электрохимического фторирования получены насыщенные перфторуглероды от CF_4 до $\text{C}_{10}\text{F}_{22}$ как алифатические, так и алициклические, гидроперфторуглероды— CF_3H , $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ и т. д., простые перфторэфиры от $(\text{CF}_3)_2\text{O}$ до $(\text{C}_5\text{F}_{11})_2\text{O}$, $\text{CF}_3\text{—O—CF}_2\text{—CF}_2\text{—O—CF}_3$, фторангидриды перфторкарбоновых кислот от CF_3COF до $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{COF}$, $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COF}$, перфторсульфокислоты—от $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$ до $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{SO}_2\text{OH}$, триперфторалкиламины от $(\text{CF}_3)_3\text{N}$ до $(\text{C}_5\text{F}_{11})_3\text{N}$, перфторпиперидин, перфторированные производные гексафторида серы и т. д.

Процесс проводят в железных электролизерах без разделения анодного и катодного пространств. Электроды собирают в пакет, состоящий из никелевых анодов и железных катодов, отделенных друг от друга изоляторами из фторопласта-4. Расстояние между

* Полностью фторированные органические соединения в номенклатуре обозначаются приставкой «перфтор», например, C_2F_6 —перфторэтан, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$ —перфтормасляная кислота.

электродами в зависимости от размеров электролизера варьируют от 3 до 10 мм.

Пакет электродов изолированно укрепляют на крышке электролизера. Последний снабжают рубашкой или змеевиком для охлаждения электролита. Ввиду того что безводный фтористый водород кипит при $19,5^\circ$, электролиз ведут при температуре от 0 до $+15^\circ$. Электролизер снабжают обратным холодильником для конденсации фтористого водорода, уносимого током водорода. Низкокипящие продукты анодного процесса удаляются из электролизера с током водорода, проходя через обратный холодильник; высококипящие продукты собираются на дне аппарата и отделяются через нижний слив. Электролиз ведут при плотностях тока от 20 до 200 а/м^2 и при напряжении на электродах от 4,5 до 6 в.

В настоящее время в США работают промышленные установки на силе тока 10 000 а (на каждый электролизер).

Продукты электрохимического фторирования применяют в качестве сырья для проведения многих промышленных синтезов. Соли перфторированных сульфокислот используют в качестве очень сильных поверхностно-активных веществ. Схема процесса электрохимического фторирования представлена на рис. 215.

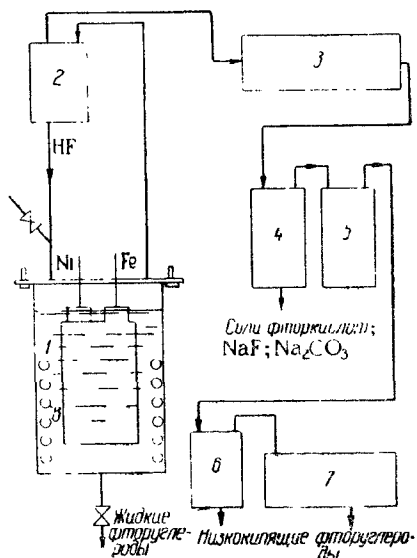


Рис. 215. Схема процесса электрохимического фторирования:

1—электролизер; 2—обратный холодильник; 3—абсорбер с NaF; 4—щелочной скруббер; 5—осушитель; 6—конденсатор; 7—компрессор; 8—охлаждающий змеевик.

ЛИТЕРАТУРА К ЧАСТИ IV

А л л е н М. Дж., Электродные процессы в органической химии, Госхимиздат, 1961.

Б и л л и т е р Ж., Промышленный электролиз водных растворов, Госхимиздат, 1959.

Б р о к м а н К., Электрохимия органических соединений, Химтеорет, 1937.

Г е н и н Л. С., Электролиз растворов поваренной соли, Госхимиздат, 1960.

Г л е с с т о н С., Введение в электрохимию, ИЛ, 1951.

И о ф ф е Б. В., Основы производства водорода, Гостоптехиздат, 1960.

М а х у, Перекись водорода и перекисные соединения, Госхимиздат, 1951.

Некоторые проблемы современной электрохимии под редакцией Дж. Б о к р и с а, ИЛ, 1958.

- Пфлейдерер Г.. Электролиз воды, Химтеорет, 1935.
- Фтор и его соединения, под редакцией Саймонс Дж., ИЛ, т. 1, 1953; т. II, 1956.
- Свен, Электрохимические методы получения органических соединений, ИЛ, 1951.
- Стендер В. В.. Электрохимическое производство хлора и щелочи, Химтеорет, 1935.
- Стендер В. В.. Днафраммы для электролиза водных растворов, Госхимиздат, 1948.
- Фиошин М. Я., Кругликов С. С., Томплов А. П., Электрохимические методы получения органических и неорганических веществ, ВИНТИ, 1958.
- Фрумкин А. П., Багоцкий В. С., Кабанов Б. Н., Нофа З. А.. Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
- Харнед Г., Оуэн Б., Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, 1952.
- Хомяков В. Г., Машовец В. П., Кузьмин Л. Л., Технология электрохимических производств, Госхимиздат, 1949.
- Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.. Перекись водорода, ИЛ, 1958.
-

ЧАСТЬ ПЯТАЯ

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ (ХИЭЭ)

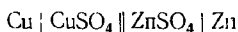
Глава XLI

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ХИЭЭ

§ 1. Общие сведения

Химическими источниками электрической энергии называются устройства, превращающие химическую энергию какой-либо реакции в электрическую. Для такого превращения необходимо, чтобы процессы, связанные с изменением зарядов у электродов (т. е. окислительный и восстановительный процессы), были разделены пространственно, и электроны проходили через внешнюю цепь.

Примером подобного устройства может служить медно-цинковый источник электрической энергии, предложенный Даниелем и Якоби в 1836 г. Медь, погруженная в раствор медного купороса, отделена диафрагмой от цинка, погруженного в раствор цинкового купороса:



При работе элемента цинк переходит в раствор, отдавая электроны: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$. Электроны по внешней цепи проходят к меди, на медном электроде соединяются с ионами меди, в результате чего на электроде из раствора выделяется медь: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$. Поток электронов, т. е. электрический ток во внешней цепи, может быть использован для работы, что и является целью применения ХИЭЭ. На цинковом электроде происходит реакция окисления, а на медном—реакция восстановления. Цинковый электрод несет отрицательный заряд, а медь—положительный. Химическая реакция, протекающая в медно-цинковом элементе, может быть записана следующим образом:



В электротехнике условно принято считать направление электрического тока обратным направлению движения электронов во

внешней цепи (рис. 216). Анодом служит электрод, на котором идет окислительный процесс, катодом—электрод, на котором идет восстановление.

Для регенерации активных веществ можно после работы медно-цинкового элемента подвести к нему ток от внешнего источника электрической энергии. Направления движения ионов и электронов станут обратными (рис. 216,б). Следует отметить, что хотя окислительный и восстановительный процессы поменяются местами, знак заряда электродов сохранится (медь—плюс; цинк—минус).

Если бы мы не разделяли процессы на электродах пространственно, а, например, опустили палочку цинка в раствор медного

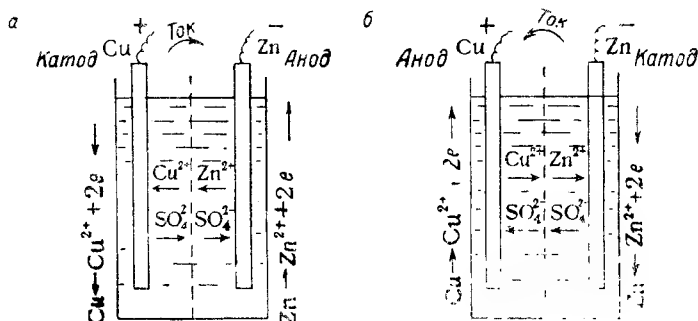


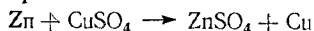
Рис. 216. Схема движения ионов и электронов при работе медно-цинкового элемента.

купороса, то реакция все равно бы прошла, но химическая энергия процесса превратилась бы не в электрическую, а в тепловую и была бы истрачена на нагрев раствора. Количество тепла, которое выделяется при реакции, и количество электрической энергии, которое может быть от нее получено при пространственном разделении окислительного и восстановительного процессов, связаны между собой уравнением Гиббса—Гельмгольца

$$E = - \frac{\Delta H}{0,239zF} + T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p$$

В случае, когда коэффициент $\frac{dE}{dT} = 0$, количества химической и электрической энергии эквивалентны. При работе элемента Даниеля—Якоби количество энергии, переходящей в электрическую, меньше величины теплового эффекта реакции. Элемент разогревается, и часть энергии теряется. Температурный коэффициент элемента Даниеля—Якоби равен $-3,59 \cdot 10^{-4}$ в/градус.

Тепловой эффект реакции



равен $\Delta H = -55189$ кал.

По уравнению Гиббса—Гельмгольца получим при 15° (288°K)

$$E = \frac{55189}{0,239 \cdot 2 \cdot 96500} + 288 (-3,59 \cdot 10^{-4}) = 1,092 \text{ в}$$

что хорошо совпадает с непосредственным измерением э. д. с. Если бы было возможно получить электрическую энергию за счет всего изменения внутренней энергии, то э. д. с. элемента Даниеля—Якоби, вычисленная по формуле Томсона, равнялась бы

$$E = - \frac{\Delta H}{0,239 z F} = \frac{55189}{0,239 \cdot 2 \cdot 96500} = 1,196 \text{ в}$$

таким образом, около 10% химической энергии в медно-цинковом элементе теряется.

Известны элементы, у которых температурный коэффициент $\frac{dE}{dT}$ положителен, при работе они охлаждаются и поглощают тепло из внешней среды. Получаемое в них количество электрической энергии больше, чем соответствует расчету по формуле Томсона.

Химические источники электрической энергии бывают одно-разового и многократного действия. ХИЭЭ одnorазового использования называются *первичными элементами*, а многократного действия вторичными элементами или *аккумуляторами*. Иногда первичные элементы называют просто «элементами» или «гальваническими элементами». Аккумуляторами могут служить только такие химические источники электрической энергии, основные процессы в которых протекают обратимо. Вещества, израсходованные в процессе протекания реакции, дающей электрическую энергию, должны регенерироваться при пропускании через разряженный аккумулятор электрического тока от постороннего источника электрической энергии. Направление тока внутри аккумулятора при заряде будет обратным имевшемуся при разряде, на отрицательном электроде реакция окисления заменяется реакцией восстановления, а на положительном электроде реакция восстановления заменяется реакцией окисления. Таким образом, в аккумуляторах запас химической энергии, истраченной на получение электрической энергии при разряде, возобновляется при заряде. Так как напряжение одного отдельного первичного элемента или аккумулятора очень невелико—они в большинстве случаев применяются последовательно соединенными по несколько штук. В таком виде ХИЭЭ называют «батареей».

§ 2. Э.д.с. и напряжение при разряде

Основной характеристикой ХИЭЭ является их электродвижущая сила, т. е. разность потенциалов электродов, измеренная при

отсутствии тока во внешней цепи. Например, для медно-цинкового источника тока э.д.с. близка к 1,1 в.

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,337 - (-0,763) = 1,10 \text{ в}$$

Эта величина зависит от концентрации (активности) ионов в растворах, в которые погружены медные и цинковые электроды, и вычисляется по формуле Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

Для практики более важной величиной, чем э.д.с., является напряжение химического источника электрической энергии при замкнутой внешней цепи.

Различают начальное, конечное и среднее напряжения при разряде (или заряде). Точная величина среднего напряжения должна была бы выражаться интегралом, учитывающим изменение напряжения от времени разряда (или соответственно заряда). Обычно берут сумму напряжений, измеренных в конце небольших равных промежутков времени в течение разряда, и делят ее на число этих промежутков. Напряжение при разряде меньше э. д. с. по двум причинам: во-первых, потенциалы электродов при отборе тока от ХИЭЭ заметно отличаются от тех, которые имеют место при разомкнутой внешней цепи и, во-вторых, часть э. д. с. теряется на преодоление внутреннего сопротивления элемента.

Это можно выразить формулой

$$V = \varphi'_a - \varphi'_k - Ir = IR$$

где φ'_a, φ'_k — потенциалы электродов при отборе тока;

I — ток разряда;

r — внутреннее омическое сопротивление ХИЭЭ;

R — внешнее сопротивление (нагрузка) при разряде.

Потенциалы электродов при работе химического источника электрической энергии (разряде или заряде) отличаются от потенциалов, измеренных при разомкнутой внешней цепи на величину, называемую поляризацией

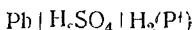
$$\varphi_a - \varphi_k - (\varphi'_a - \varphi'_k) = E_{\text{пол}}$$

где $E_{\text{пол}}$ — э.д.с. поляризации.

Поляризация электродов может быть вызвана различными причинами. Важнейшие из них — перенапряжение при выделении газов или металлов на электродах и пассивация при растворении металлов. Кроме того, э. д. с. поляризации может возникнуть за счет изменения концентрации электролита у электродов. Поляри-

зация при выделении водорода на отрицательном электроде (перенапряжение) является следствием замедленного разряда ионов водорода. Для увеличения скорости разряда необходимо сделать потенциал электрода более отрицательным. Пассивация при растворении металлов происходит вследствие покрытия поверхности металлов труднорастворимой окисной или солевой пленкой. Например, при растворении свинца в серной кислоте он покрывается слоем труднорастворимого сульфата свинца, препятствующего дальнейшему переходу свинца в раствор.

Иногда при отборе тока в ХИЭЭ напряжение снижается как вследствие пассивации, так и перенапряжения. Например, если попытаться использовать в качестве источника тока систему



то на отрицательном электроде будет растворяться свинец, а на положительном—выделяться водород. Свинец при растворении в большей или меньшей степени будет пассивироваться, а водород выделяться с перенапряжением, зависящим от характера поверхности платины.

Разность потенциалов при отборе тока будет уменьшаться, потенциал свинца станет более положительным, а потенциал платины более отрицательным. Как правило, для источников электрической энергии используют такие системы, в которых выделение водорода не происходит, а на положительном электроде восстанавливается какой-либо окислитель. Последнее обычно происходит без большой поляризации.

В технике окислители, восстанавливающиеся на положительном электроде, называют деполяризаторами. Название это неудачно, так как в действительности происходит не уменьшение поляризации при выделении водорода, а замена возможного выделения водорода другим процессом.

При отборе тока от ХИЭЭ пассивация электродов играет очень большую роль, так как снижает разность потенциалов электродов. Растворяющийся электрод получает потенциал менее отрицательный, чем в состоянии покоя.

При работе ХИЭЭ у электродов происходят изменения концентрации электролита. Это связано с химическими реакциями у электродов и участием ионов в переносе тока. Например, в элементе Даниеля—Якоби на положительном электроде выделяется медь, а концентрация ионов меди в растворе уменьшается.

На отрицательном электроде растворяется цинк, и концентрация ионов цинка в электролите растет. Некоторое количество ионов цинка уходит от отрицательного электрода к положительному за счет диффузии и участия в переносе тока. Изменение концентрации ионов вначале происходит в непосредственной близости у электродов, а затем, благодаря конвекции и диффузии, распространяется на более отдаленные слои электролита. Так как от концен-

трации ионов в растворе зависят потенциалы электродов, то местные изменения концентрации вызывают поляризацию, называемую *концентрационной*.

В большинстве случаев один или оба электрода ХИЭЭ делают пористыми. Затруднения конвекции и диффузии внутри пор особенно увеличивают роль концентрационной поляризации. При ограниченном объеме электролита в современных ХИЭЭ при продолжительной работе существенные изменения концентрации происходят не только у электродов, но и во всей массе электролита.

Разность концентраций электролита у поверхности электродов и во всем объеме после размыкания внешней цепи выравнивается за счет диффузии и конвекции. Концентрационная поляризация исчезает, но э. д. с. химического источника электрической энергии изменяется (по отношению к имевшей место до заряда или разряда) соответственно произошедшему изменению концентрации электролита.

§ 3. Внутреннее сопротивление ХИЭЭ

Напряжение при разряде (заряде), кроме поляризации электродов, зависит также от падения напряжения на преодоление внутреннего омического сопротивления ХИЭЭ. Последняя величина складывается из омического сопротивления проводников первого рода (электродов) и электросопротивления электролита и сепараторов. При разряде малыми плотностями тока падение напряжения внутри ХИЭЭ не имеет значения, но при больших плотностях тока оно может оказаться заметным. Например, в свинцовом автомобильном аккумуляторе омическое сопротивление электролита и сепараторов при комнатной температуре приблизительно равно $0,006 \text{ ома}$ на 1 дм^2 площади электродов. При плотности тока разряда 12 а/дм^2 падение напряжения составит около 70 мв , т. е. около $3,5\%$ от электродвижущей силы аккумулятора.

На практике часто представляет интерес произвести приближенные расчеты напряжения при разряде в зависимости от нагрузки ХИЭЭ. Пользуются иногда условной величиной внутреннего сопротивления ХИЭЭ, характеризующей разницу между э. д. с. и напряжением при разряде, происходящую как от поляризации, так и от падения напряжения на преодоление внутреннего омического сопротивления. Тогда

$$V = E - IK$$

где V —напряжение, в ;

E —электродвижущая сила, в ;

I —ток разряда, а ;

K —условное внутреннее сопротивление ХИЭЭ.

Величина K является грубо приближенной, так как омическая составляющая условного внутреннего сопротивления не зависит от нагрузки, а поляризация резко меняется при изменении плот-

ности тока разряда. Величину K находят, производя несколько кратковременных разрядов ХИЭЭ различными токами и принимая среднюю величину. Внутреннее омическое сопротивление ХИЭЭ в принципе можно определить путем замеров переменным током, но, так как эта величина очень мала, результаты замеров получаются ненадежными.

Для вычисления K существуют эмпирические формулы, однако они дают удовлетворительные результаты только в частных случаях. При точных расчетах пользоваться величиной K не рекомендуется, а необходимо произвести экспериментальное определение величины напряжения в зависимости от нагрузки ХИЭЭ.

§ 4. Емкость и энергия ХИЭЭ

Емкостью ХИЭЭ называют количество электричества, которое можно от него отобрать при разряде в определенных условиях. Для аккумуляторов различают емкость при разряде и при заряде. Емкостью при заряде называют количество электричества, которое требуется израсходовать при заряде аккумулятора в данных условиях.

Емкость при заряде, как правило, больше емкости при разряде, так как часть тока заряда теряется на побочные процессы. Емкость ХИЭЭ зависит от количества заложенных в них активных веществ и степени их использования. Использование активных материалов обычно тем лучше, чем ниже плотность тока разряда и чем выше температура. Повышение температуры имеет некоторый предел, выше которого нормальному использованию ХИЭЭ препятствуют усиливающиеся побочные процессы.

Энергия ХИЭЭ выражается произведением его емкости на среднее напряжение.

Для аккумуляторов отдачей по энергии η называют отношение энергии, отданной при разряде, к энергии, полученной при заряде.

$$\eta = \frac{q_p V_{\text{ср. р}}}{q_z V_{\text{ср. з}}}$$

где q_p и q_z —емкость при разряде и заряде;

$V_{\text{ср. р}}$ —среднее напряжение при разряде;

$V_{\text{ср. з}}$ —среднее напряжение при заряде.

Для сравнения различных типов ХИЭЭ пользуются удельными величинами: емкостью, энергией или мощностью, отнесенными к единице веса или объема ХИЭЭ. Удельную емкость выражают в ампер-часах на 1 кг или на 1 л, удельную энергию—в ватт-часах на 1 кг или на 1 л и удельную мощность—в ваттах на 1 кг или на 1 л. Иногда удельные характеристики относят к весу и объему только одних активных материалов, но более важными являются удельные показатели, отнесенные к весу и объему реальных конструкций ХИЭЭ.

§ 5. Саморазряд и сохранность ХИЭЭ

Активные материалы ХИЭЭ частично расходуются и на бесполезные побочные процессы. К таким процессам относятся, например, утечки тока через случайные замыкания в ХИЭЭ, саморастворение электродов в электролите и др.

Потери емкости, происходящие из-за вредных побочных процессов, называются *саморазрядом*.

Значительный саморазряд в свинцовых аккумуляторах имеет место из-за растворения свинца в серной кислоте; в элементах типа Лекланше (для карманных фонарей) саморазряд может происходить вследствие растворения цинка в электролите. Обычно саморазряд выражают в процентах к начальной емкости и относят к определенному промежутку времени.

$$C = \frac{q_p - q_{p'}}{q_p} \cdot 100$$

где C — саморазряд за τ суток, % в сутки;

q_p — емкость до хранения;

$q_{p'}$ — емкость после хранения;

τ — продолжительность хранения, сутки.

Саморазряд растет с повышением температуры при хранении. Общая величина потери емкости тем больше, чем дольше хранение, но саморазряд, отнесенный к единице времени, при этом падает; так как скорость саморазряда при хранении постепенно уменьшается.

Следует иметь в виду, что саморазряд происходит не только при хранении, но и при использовании (разряде) ХИЭЭ. Влияние на емкость, оказываемое саморазрядом, происходящим в процессе разряда, обычно очень мало. Исключения составляют очень длительные разряды малыми токами. Кроме того, имеются некоторые специальные конструкции элементов, у которых саморазряд настолько велик, что электролит в них приходится заливать только перед самым началом работы. Например, в свинцово-цинковом элементе, приводимом в действие путем заполнения раствором серной кислоты, бесполезно теряется при разряде 10—30% цинка, растворяющегося в серной кислоте с выделением водорода. Сохранность ХИЭЭ тесно связана с их саморазрядом. Сохранностью называют время, в течение которого ХИЭЭ годен к употреблению, т. е. сохраняет определенный запас электрической энергии.

Для аккумуляторов, кроме сохранности, важной характеристикой является также срок службы. Срок службы выражают либо во времени, в течение которого аккумулятор пригоден для разрядов и зарядов, либо в числе циклов заряда и разряда, в течение которых аккумулятор способен отдавать емкость не ниже предусмотренной для данного типа.

§ 6. Применение химических источников электрической энергии и требования, предъявляемые к ним

Химические источники электрической энергии в настоящее время широко применяют в промышленности и быту. Это вызвано тем, что большое количество современных машин и аппаратов нуждается в автономных источниках электрической энергии, не связанных с неподвижными электрическими станциями. Как важнейшее, можно указать следующие области применения ХИЭЭ:

1) для приведения в действие стартеров и других установок на автомобилях, тракторах, самолетах, катерах, мотоциклах, мотороллерах и других средствах транспорта и тяги:

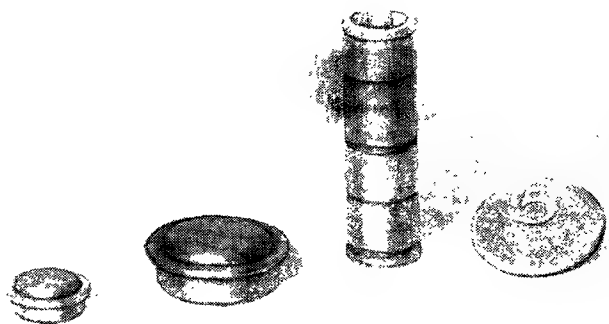


Рис. 217. Современные герметичные кадмий-никелевые аккумуляторы.

2) как основной источник энергии для тяги в рудничных электровозах, электрокарах, погрузчиках, подводных лодках и т. п.;

3) для освещения на транспорте, в переносных лампах (например, в шахтах), карманных фонарях, для аварийного освещения в ответственных установках и др.;

4) для питания телефонных, телеграфных и радиоустановок;

5) для железнодорожной сигнализации и связи, автоблокировки;

6) для питания различных аварийных устройств (в виде стационарных установок), регулировки колеблющихся нагрузок станций и др.;

7) в электроизмерительной аппаратуре, радиозондах, аппаратах для тугоухих и т. п.

Химические источники электрической энергии изготавливают самых разных размеров: от элементов весом в несколько граммов до сотен килограммов (рис. 217).

Для промышленного применения ХИЭЭ должны обладать рядом свойств, редко встречающихся одновременно в одной системе.

ХИЭЭ должны отвечать следующим требованиям:

- 1) иметь возможно большую э.д.с.;
- 2) отдавать большие токи без резкого падения э.д.с., т. е. не сильно поляризоваться в процессе работы;
- 3) активные вещества должны иметь возможно малый эквивалентный вес и высокую степень использования;
- 4) обладать малым саморазрядом, хорошей сохранностью;
- 5) оформление ХИЭЭ должно быть технологичным и доступным по цене.

Аккумуляторы, кроме того, должны иметь высокую отдачу по энергии и большой срок службы.

§ 7. Выбор электрохимических систем для ХИЭЭ

Для получения ХИЭЭ с наибольшей электродвижущей силой следовало бы взять электроды, наиболее далеко отстоящие друг от друга в таблице стандартных потенциалов.

В табл. 51 приведены значения потенциалов некоторых электродных систем в кислой и щелочной средах. Очень высокой э.д.с. обладал бы элемент с электродами, изготовленными из лития и фтора, но осуществить его невозможно, так как эти вещества мгновенно вступают в реакции с водными растворами и водой.

В качестве материала для отрицательного электрода все щелочные металлы в чистом виде применить крайне трудно, так как они слишком энергично реагируют с водными растворами. При приведении в соприкосновение электродов из щелочных металлов с электролитом весь материал расходуется на химическую реакцию настолько быстро (со взрывом), что не удастся отобрать во внешнюю цепь существенное количество электричества. При замене водных растворов электролитов на неводные реакция щелочных металлов с электролитом замедляется, но соответственно снижается и электродный потенциал. Попытки использовать для отрицательного электрода магний или алюминий затруднены тем, что эти металлы находятся либо в пассивном состоянии и имеют потенциал значительно более положительный, чем соответствует таблице стандартных потенциалов, либо при активации начинают слишком бурно реагировать с электролитом. Первичные элементы с электродами из магния все же удалось осуществить.

Наиболее распространены первичные элементы с отрицательным электродом из цинка. Применение цинка объясняется тем, что он не сильно поляризуется, дает хороший коэффициент использования металла и хорошо сохраняется.

Для положительных электродов на практике с успехом используют окислы серебра, двуокись свинца, двуокись марганца, окис-

Потенциалы окислительно-восстановительных систем

В кислых растворах		В щелочных растворах	
система	$E, \text{ в}$	система	$E, \text{ в}$
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e$	-3,045	$\text{Ca} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2e$	-3,03
$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2e$	-2,90	$\text{Mg} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e$	-2,69
$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2e$	-2,87	$\text{Al} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{AlO}_3 + 3e$	-2,35
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$	-2,71	$\text{Si} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e$	-1,70
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e$	-2,37	$\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	-1,216
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$	-1,66	$\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e$	-0,877
$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e$	-1,18	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,828
$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	-0,86	$\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e$	-0,81
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$	-0,763	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,05
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0,440	$2\text{Ag} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	+0,344
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e$	-0,402	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	-0,401
$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e$	-0,356	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	+0,49
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e$	-0,126	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	+0,57
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e$	0,00		
$\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + e$	+0,222		
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$	+0,337		
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	+0,682		
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$	+0,799		
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	+1,229		
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	+1,23		
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$	+1,36		
$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e$	+1,685		
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	+1,77		
$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} + e$	+1,98		
$2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2e$	+2,87		

лы никеля и ртути. Они обладают достаточно высоким положительным потенциалом и более или менее удовлетворяют остальным требованиям. Все они, однако, имеют относительно высокие эквивалентные веса и ограниченные степени использования материала в химических источниках энергии. Коэффициент использования серебра и ртути в ХИЭЭ выше, чем у остальных материалов, но их применение ограничивается высокой стоимостью.

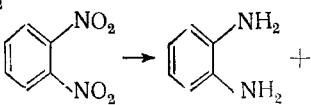
В практике применяют только очень ограниченное число систем (гальванических пар). Наибольшее количество первичных элементов промышленность изготавливает, используя системы, приведенные в табл. 52.

Электрохимические системы, рассчитанные на использование двух электролитов, в настоящее время не применяются, так как необходимость применения диафрагмы или других мер для разде-

ТАБЛИЦА 52

Электрохимические системы, используемые для изготовления первичных элементов

Наименование	Схема и реакция	Э.д.с., в
Системы, применявшиеся ранее		
Даниеля—Якоби Якоби Мейдингера	$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$ $\text{Zn} \text{NH}_4\text{Cl} \text{CuSO}_4 \text{Cu}$ $\text{Zn} \text{MgSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$ $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$	1,09
Бунзена Купера	$\text{Zn} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{HNO}_3 \text{C}$ $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$	1,90—1,95
Фуллера Бунзена Грове Поггендорфа	$\text{Zn} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \text{C}$ $3\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 3\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$	1,7—2,0
Системы, используемые в настоящее время		
Лекланше (МЦ)	$\text{Zn} \text{NH}_4\text{Cl} \text{MnO}_2(\text{C})$ $\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$	1,55
Фери (ВДЦ)	$\text{Zn} \text{NH}_4\text{Cl} \text{O}_2(\text{C})$ $\text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,3—1,4
ВДЦ	$\text{Zn} \text{NaOH} \text{O}_2(\text{C})$ $\text{Zn} + \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NaHZnO}_2$	1,4
Лаланд (МОЭ)	$\text{Zn} \text{NaOH} \text{CuO}(\text{Cu})$ $\text{Zn} + \text{CuO} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{ONa})_2 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,85
Рубен—Меллори ОР	$\text{Zn} \text{KOH} \text{HgO}$ $\text{Zn} + \text{HgO} = \text{Hg} + \text{ZnO}$	1,34

Наименование	Схема и реакция	Э.д.с., в
Новые промышленные перспективные системы		
Марганцово-магниева	$Mg MgBr_2 MnO_2$ $Mg + H_2O + 2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + Mg(OH)_2$	1,8—2,0
Магний-органическая	$Mg MgBr_2 C_6H_4(NO_2)_2$ $6Mg + 8H_2O + $  $+ 6Mg(OH)_2$	1,65
Свинцово-цинковая наливная	$Zn H_2SO_4 PbO_2$ $Zn + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + ZnSO_4 + 2H_2O$	2,1—2,5
Свинцово-кадмиевая наливная	$Cd H_2SO_4 PbO_2$ $Cd + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + CdSO_4 + 2H_2O$	1,8—2,2
Магниева с хлоридом меди	$Mg MgCl_2 Cu_2Cl_2$ $Cu_2Cl_2 + Mg \rightarrow 2Cu + MgCl_2$	1,5—1,7

ления электролитов вызывает большие неудобства в эксплуатации. Наличие диафрагмы вызывает повышение внутреннего сопротивления элементов, при разделении электролитов по принципу разных плотностей элементы становятся чувствительными к толчкам и т. п.

Еще меньшее число систем применяется в аккумуляторах (табл. 53).

ТАБЛИЦА 53

Электрохимические системы, используемые в аккумуляторах

Название	Схема и реакция	Э.д.с., в
Свинцовая кислотная	$Pb, H_2SO_4 PbO_2$ $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$	2,1
Никелево-кадмиевая	$Cd KOH Ni(OH)_3$ $Cd + 2Ni(OH)_3 \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1,36—1,45
Никелево-железная	$Fe KOH Ni(OH)_3$ $Fe + 2Ni(OH)_3 \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$	1,36—1,45
Серебряно-цинковая	$Zn KOH Ag_2O$ $2Ag_2O + H_2O + 2Zn \rightleftharpoons 4Ag + ZnO + Zn(OH)_2$	1,85

Такое ограниченное количество систем аккумуляторов, применяемых в промышленности, объясняется тем, что очень малое количество комбинаций электродов обладает одновременно обратимостью, д. с. и удельными характеристиками, пригодными для практики и допускает удобное конструктивное оформление.

Глава XLII

СВИНЦОВЫЕ КИСЛОТНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

§ 1. Общие сведения

Свинцовые кислотные аккумуляторы состоят из следующих основных частей (рис. 218, 219):

а) положительных пластин различной конструкции, в которых активным материалом является двуокись свинца;

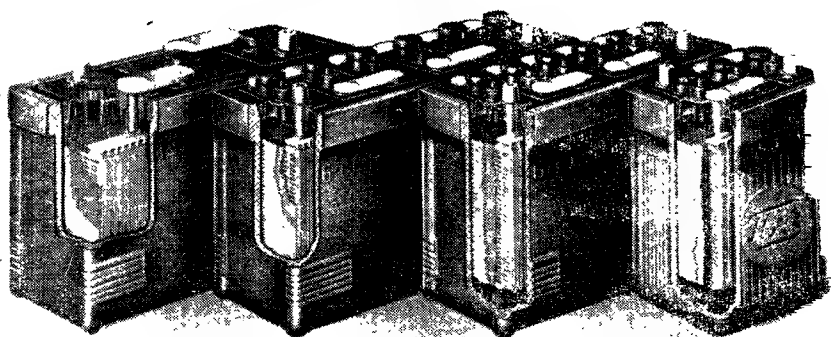


Рис. 218. Различные аккумуляторные батареи для легковых автомобилей.

б) отрицательных пластин с активным материалом—губчатым свинцом;

в) электролита—раствора серной кислоты;

г) токоведущих частей: бареток, состоящих из мостиков, связывающих в один полублок параллельно включенные пластины одного знака заряда, и выводных штырей-борнов. Для последовательного включения аккумуляторов в батареи служат межэлементные соединения;

д) изолирующих разделителей-сепараторов, предохраняющих от коротких замыканий между пластинами разного знака заряда;

е) аккумуляторных сосудов из кислотоупорных материалов.

Все переносные аккумуляторные батареи имеют сосуды с крышками. Герметичность укупорки достигается заливкой крышек специальными мастиками. Для выхода газов и доливки электролита крышки имеют съемные пробки с отверстиями.

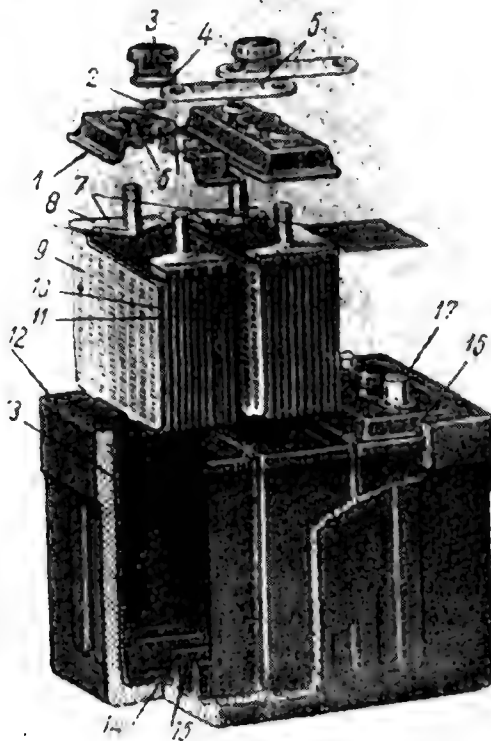


Рис. 219. Устройство и детали аккумуляторной батареи ЗСТ-70 для грузовых автомобилей:

1—крышка из пластмассы; 2—вкладыш в пробку для задержки брызг электролита; 3—вентиляционная пробка; 4—прокладка; 5—межэлементные соединения; 6—свинцово-сурьмяные втулки в крышке; 7—дырчатые листы из полихлорвинила для защиты сепараторов от поломок; 8—мостик баретки; 9—отрицательная пластина; 10—сепараторы; 11—положительная пластина; 12—асфальто-печковый бак; 13—кислотоупорная вставка в бак; 14—опорные призмы; 15—шлаковое пространство; 16—герметизирующий слой заливочной мастики; 17—конусный токоподвод (положительный полюс).

§ 2. Разновидности свинцовых аккумуляторов

Основные детали свинцовых аккумуляторов—пластины имеют несколько разновидностей, применяемых в зависимости от условий работы, для которых предназначены аккумуляторы.

Положительные пластины бывают: поверхностные, панцирные и намазные (пастированные); отрицательные—коробчатые и намазные (пастированные).

Поверхностные пластины отливают из чистого свинца в виде листов толщиной 10—12 мм с большим числом прорезей, благодаря чему в 8—10 раз увеличивается поверхность соприкосновения свинца с электролитом (рис. 220). Электрохимическим путем на



Рис. 220. Свинцовая поверхностная пластина.

поверхности свинца создается слой активного материала—двуокиси свинца. При работе аккумулятора по мере осыпания наружного активного слоя прорабатываются более глубоко лежащие слои свинца. Значительная толщина обеспечивает поверхностным пластинам длительный срок службы (до 10 лет и более). ГОСТ 826—41 предусматривает три размера поверхностных пластин; данные о них приведены в табл. 54.

Поверхностными эти пластины называют потому, что они работают только за счет своего наружного слоя. Иногда их называют пластинами типа Планте, по имени изобретателя свинцового аккумулятора французского ученого Гастона Планте (1860 г.), предложившего способ изготовления аккумуляторов путем электрохимической формировки листов свинца в серной кислоте.

В панцирных пластинах активную массу (окислы свинца) набивают в эбонитовые или пластмассовые панцири. Чаще всего панцири имеют вид либо отдельных трубок, либо ряда трубок,

ТАБЛИЦА 54

Характеристики поверхностных пластин

Тип пластин	Размеры пластин, мм	Вес пластин, кг	Емкость при 10-часовом разряде, а-ч
И-1	174×168×12	2,8	36
И-2	340×168×12	5,2	72
И-4	365×350×10,4	10,4	144

скрепленных боковыми стенками в одну сплошную пластину (рис. 221). В эбонитовых трубках сделаны прорезы шириной 0,2 мм,

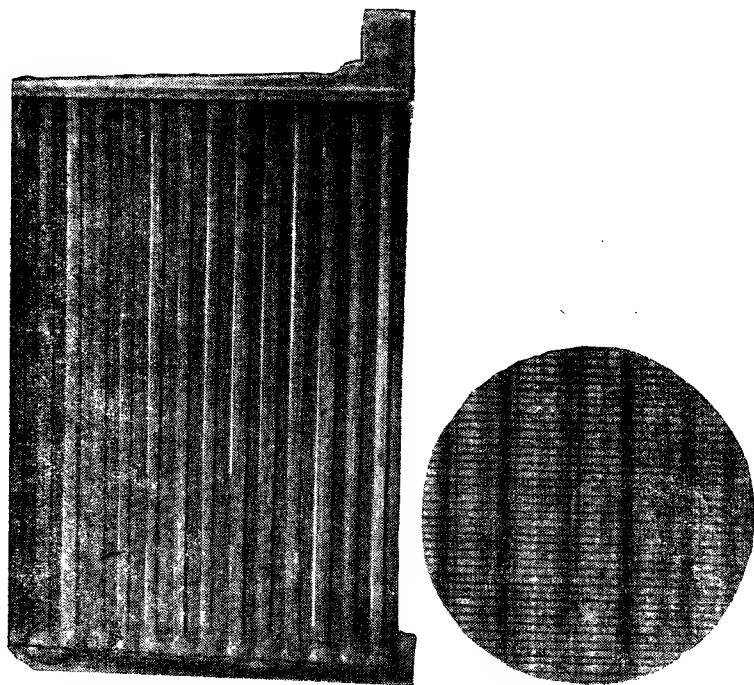


Рис. 221. Пластина свинцового аккумулятора с эбонитовым панцирем.

они пропускают электролит, но хорошо задерживают от оплывания набитую в них активную массу. Внутри трубок панциря для подвода тока вставлены штыри из свинцово-сурьмяного сплава

(рис. 222). В последнее время панцири стали изготавливать из вини-
пластовых трубок с относительно крупной перфорацией. Внутри

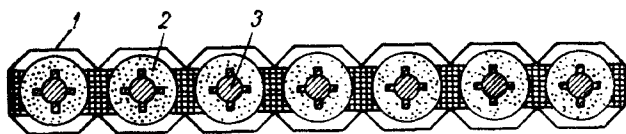


Рис. 222. Панцирная пластина в разрезе:
1 — прорез в панцире; 2 — активная масса; 3 — штырь.

трубок вкладывают вторую тонкую трубочку из стеклянной ткани,
хорошо задерживающей активную массу. Иногда панцири изгото-

вляют из пластмассовой
сетки (рис. 223, 224). Акку-
муляторы с такими панци-
рями имеют меньшее внут-
реннее сопротивление, чем с
эбонитовыми панцирями с
прорезами. Панцирные пла-
стины обеспечивают большой
срок службы, однако не-
сколько меньший, чем у по-
верхностных пластин. Их
вес, при той же емкости, поч-
ти в 2 раза меньше. Панцир-
ные пластины хорошо пере-
носят тряску.

Большинство аккумуля-
торов собирают из намазных
пластин. Их изготавливают пу-
тем вмазывания (намазки)
пасты, состоящей из окислов
свинца, в ячейки решеток,
отлитых из свинцово-сурьмя-
ного сплава (рис. 225, 226).
Пасту электрохимическим пу-
тем (формировка) превраща-
ют в активную массу требуе-
мого состава. Решетки с вма-
занной пастой погружают в
раствор серной кислоты, при
этом образуется $PbSO_4$. Про-
пуская электрический ток,
сульфат свинца на положи-
тельном полюсе превраща-
ют в двуокись свинца, а на

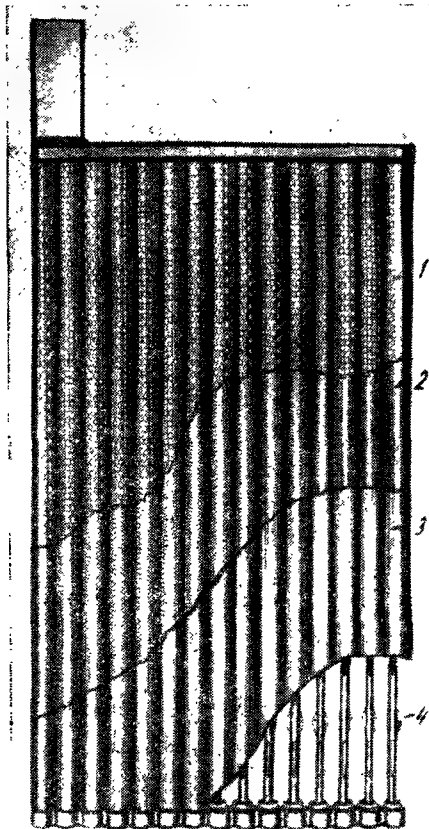
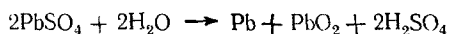


Рис. 223. Панцирная пластина с виниплас-
товым панцирем:

1 — винипластовые перфорированные трубки; 2 —
трубки из стеклянной ткани; 3 — активная масса;
4 — штыри токоподводы.

отрицательном — в губчатый свинец (формировочный заряд)



Таким образом одновременно формируют положительные и отрицательные намазные пластины. Толщина намазных пластин колеблется от 1 до 4 мм. Они обладают хорошими удельными характеристиками, значительно лучшими, чем у поверхностных и

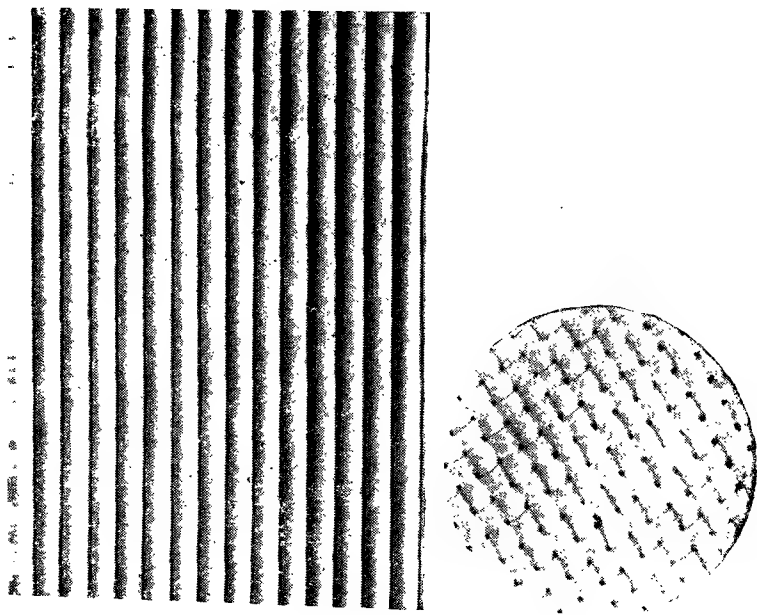


Рис. 224. Трубчатый принцип из тканой пластмассовой сетки.

ланцирных пластин. Срок службы положительных намазных пластин колеблется от нескольких до 300—400 циклов заряда и разряда: чаще всего срок службы ограничивают коррозия решеток и оплывание положительной активной массы. Поэтому, кроме условий работы, срок службы зависит от толщины решеток и пористости активной массы. Отрицательные намазные пластины могут служить более длительно.

Коробчатые отрицательные пластины отличаются от намазных своей толщиной (8 мм) и тем, что паста, вмазанная в ячейки решетки, с обеих сторон прикрыта сеткой из дырчатого свинцового листа. Таким образом, паста находится внутри свинцовой коробки, дно и крышка которой дырчатые. Коробчатые отрицательные пластины применяются в паре с поверхностными положительными. Они имеют очень большой срок службы, но низкие удельные

Характеристики различных свинцовых

Тип батареи	Число аккумуляторов в батарее, шт.	Габа ритные размеры, мм			Толщина пластин, мм		Поверхность пластин одного знака заряда в одном аккумулято- ре, см ²
		ширина	длина	высота	положитель- ных	отрицательных	
Стартерные аккумуляторные							
3СТ-70	3	194	257	230	2,6	2,4	17,0
3СТ-84	3	188	272	230	2,6	2,4	20,4
3СТ-98	3	188	308	245	2,6	2,4	23,8
3СТ-112	3	188	340	245	3,3	2,8	27,2
3СТ-126	3	188	386	245	2,6	2,4	30,6
6СТ-54	6	182	283	237	2,05	1,8	15,2
6СТ-68	6	183	358	236	2,05	1,8	19,1
Авиационные аккумуля							
12А-30	12	163	369	214	2,3	1,9	—
12АСА-145	12	740	735	335	1,2	1,0	—
Аккумуляторные бата							
3МТ-7	3	82	92	157	—	—	—
Аккумуляторы для							
С-1	1	215	80	270	12	8	5,86
С-10	1	260	220	485	12	8	57
С-40	1	485	270	588	10,4	8	256
С-100	1	1040	470	593	10,4	8	640
С-148	1	1485	470	598	10,4	8	947

* Указан приблизительный характер изменения тока в течение одного 30-секундного запуска

Количество электро- лита в батарее, л	Вес с электролитом, кг	Номинальное напря- жение, в	Зарядный ток, а		Разрядный ток, а		Емкость, а · ч				Срок службы годы
			I ступень	II ступень	при 10-часовом режиме раз- ряда	при стартер- ном режиме разряда	при 10-часовом режиме раз- ряда +30°	при стартерном режиме разряда			
								при +30+2°	при +15+2°		

батарей для автомобилей

2,50	19,2	6	6,5	—	7	210	70	19,2	7,8	1,5—2,0
2,65	21	6	8,0	—	8,4	250	84	22,8	9,3	1,5—2,0
3,50	23,2	6	10,0	—	9,9	295	98	27,0	11,0	1,5—2,0
4,00	24,7	6	10,0	—	11,2	335	112	30,7	12,5	1,5—2,0
4,50	31,8	6	10,0	—	12,6	380	126	34,8	14,2	1,5—2,0
3,75	23,8	12	5,0	—	5,4	160	54	14,6	6,0	1,5—2,0
5,00	30,0	12	6,0	—	6,8	205	68	18,7	7,6	1,5—2,0

моторные батареи

3,60	27,8	24	3,5	1,8	3,0	107	26	8,8	—	2
17,50	190	24	16	8	18 запусков по 30 сек. током 140—1350—250 а*					2

батареи для мотоциклов

0,30	2,9	6	1	0,5	0,6	5,6	6	2,8	—	1,5
------	-----	---	---	-----	-----	-----	---	-----	---	-----

стационарных установок

3,0	12,2	2	9	3,6	3,6	—	36	—	—	~10
15,5	69,3	2	90	36	36	—	360	—	—	10
69,0	296	2	360	144	144	—	1440	—	—	10
164	702	2	900	360	360	—	3600	—	—	10
245	1043	2	1332	533	532,8	—	5328	—	—	10

при контрольных испытаниях аккумуляторов.

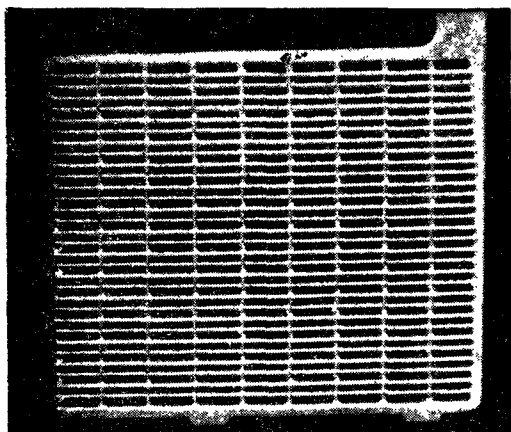


Рис 225. Свинцово-сурьмяная решетка автомобильного аккумулятора

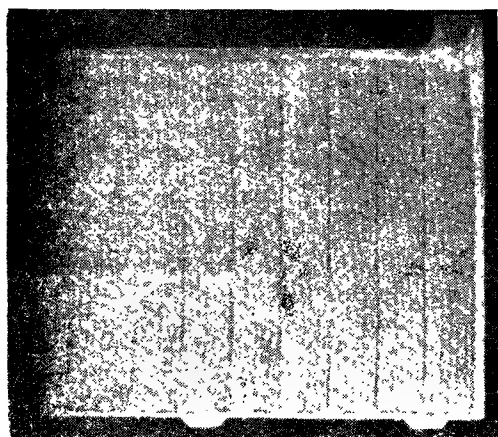


Рис. 226. Намазная пластина свинцового аккумулятора

пластин применяют поверхностные, в качестве отрицательных — коробчатые.



Рис. 227. Коробчатая отрицательная пластина:
1—рамка; 2—активная масса; 3—дырчатый свинцовый лист.

характеристики. Коробки для пластин изготовляют из двух частей: в одной — в рамке имеются штифты, в другой — соответствующие отверстия. После заполнения пастой половинки коробки складывают, и штифты, прошедшие в отверстия, расклепывают на прессе (рис. 227). Тип пластин, применяемых в различных свинцовых аккумуляторах, зависит от условий работы, для которых они предназначены. Например, для стационарных (иногда их называют станционными) аккумуляторов, устанавливаемых неподвижно на различных станциях и подстанциях, вес и объем не имеют решающего значения. Основное требование, предъявляемое к стационарным аккумуляторам, — абсолютная надежность в работе и большой срок службы. Эти аккумуляторы собирают в стеклянных сосудах или деревянных ящиках, выложенных свинцом. В качестве положительных

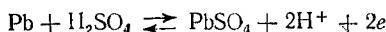
Для стартерных аккумуляторов (для автомобилей, авиации и др.) необходимы минимальный вес и объем, механическая прочность, достаточная для того, чтобы выдержать толчки, тряску и вибрацию, плотная укупорка, предохраняющая от разбрызгивания электролита, но допускающая выход газов при заряде. Такие аккумуляторы собирают только из намазных пластин и сборку их осуществляют в баках из пластмассы или эбопита с крышками. Чем выше требуются характеристики при разрядах большими токами (стартерный «короткий» режим), тем тоньше берут пластины. Срок службы аккумуляторов при этом уменьшается. В табл. 55 приведены данные о некоторых важнейших типах свинцовых аккумуляторов.

§ 3. Процессы при разряде и заряде свинцовых аккумуляторов

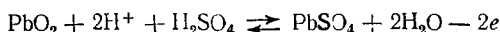
Уравнение, выражающее основной процесс в свинцовом аккумуляторе, уже приводилось (стр. 493).

Процессы на электродах могут быть представлены следующим образом:

на отрицательном:

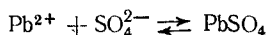
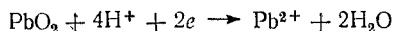


на положительном:



При разряде на отрицательном электроде свинец, отдавая электроны, связывается с ионами SO_4^{2-} в плохо растворимый сульфат свинца. Так как электролит около электродов всегда насыщен сульфатом свинца, то новые порции сульфата, обращающегося при разряде, отлагаются в виде твердой фазы на поверхности металлического свинца. При заряде ионы свинца, адсорбированные на поверхности электрода, приобретают электроны и переходят в металлический свинец. Наличие твердой фазы сульфата свинца обеспечивает возобновление насыщения раствора ионами свинца.

На положительном электроде при разряде Pb^{4+} в твердой фазе образует Pb^{2+} , который, переходя в раствор, связывается в сульфат свинца и отлагается на поверхности электрода:



При заряде, так как градиент поля в растворе очень мал по сравнению с силами адсорбции, Pb^{2+} остается в достаточном количестве адсорбированным на поверхности PbO_2 (при заряде поле стремится перенести ионы Pb^{2+} к отрицательному электроду).

Отдавая электроны, Pb^{2+} переходит в Pb^{4+} и входит в решетку кристаллов PbO_2 . По мере расхода Pb^{2+} новые порции его адсорбируются из раствора на поверхности PbO_2 , а концентрация в растворе возобновляется за счет твердой фазы $PbSO_4$. В растворе, за счет участия серной кислоты в химических превращениях на электродах и переноса тока ионами, происходят следующие изменения концентрации у электродов.

При заряде на обоих электродах на каждые $2F$ образуется по 1 *г-иону* SO_4^{2-} . В растворе серной кислоты число переноса SO_4^{2-} приблизительно равно 0,18, а иона H^+ —0,82. Ион SO_4^{2-} движется к положительному электроду, поэтому прирост концентрации серной кислоты у положительного электрода будет равен $1+0,18=1,18$ *г-мол* H_2SO_4 , а у отрицательного электрода $1-0,18=0,82$ *г-мол* H_2SO_4 . При разряде на каждые $2F$ у электродов расходуется по 1 *г-иону* SO_4^{2-} . Кроме того, при разряде SO_4^{2-} движется в растворе к отрицательному электроду. У положительного электрода расход серной кислоты будет равен $1+0,18=1,18$ *г-мол* H_2SO_4 , а у отрицательного электрода 0,82 *г-мол* H_2SO_4 . Так как в аккумуляторе в целом на каждые $2F$ расходуется или образуется 4 *г-экв* серной кислоты, то описанные процессы в аккумуляторе называют теорией двойной сульфатации. Впервые она была высказана Гладстоном и Трейбом в 1882 г.

Теория двойной сульфатации хорошо подтверждается экспериментами и термодинамическими расчетами.

§ 4. Термодинамика свинцового аккумулятора

Исходя из уравнения реакции, можно термодинамическим путем вычислить э. д. с. аккумулятора в стационарном состоянии (при разомкнутой внешней цепи). Совпадение расчетных данных с экспериментальными подтверждает правильность уравнения, т. е. теории двойной сульфатации. Расчеты можно вести с помощью теплового эффекта реакции (ΔH) и температурного коэффициента э.д.с. ($\frac{dE}{dT}$) по уравнению Гиббса—Гельмгольца.

$$E = - \frac{\Delta H}{23060 \cdot 2} + T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p$$

Тепловой эффект реакции ΔH , приведенный в табл. 56, найден по тепловым эффектам различных частных реакций, сумма которых составляет реакцию, отвечающую теории двойной сульфатации*.

* Лоренц А. К., Сборник работ по химическим источникам тока, вып. 4, ЦАЛ, 1939, стр. 95.

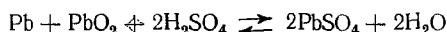
Термохимические данные для вычисления э.д.с. свинцового аккумулятора

Концентрация H_2SO_4 , моли/1 кг H_2O	ΔH (по термохимическим дан- ным), кал	$\frac{dE}{dT}$, в/град	E_{25°	
			эксперимен- тальная, в	вычислен- ная, в
1	-87512	+0,000110	1,9190	1,9303
2	-88500	+0,000211	1,9705	1,9818
3	-90263	+0,000227	2,0134	2,0248
4	-92126	+0,000223	2,0525	2,0637
5	-94014	+0,000211	2,0894	2,1013

Ошибки в экспериментальных определениях тепловых эффектов, полученных по данным различных авторов, объясняют расхождения, которые имеются между экспериментальными и расчетными данными.

Э. д. с. свинцового аккумулятора можно вычислить также по разности потенциалов электродов в стандартных условиях и активности воды и серной кислоты в электролите.

Из реакции



следует, что э. д. с. аккумулятора выражается уравнением

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

где $\varphi_{\text{к}}$ и $\varphi_{\text{а}}$ —потенциалы электродов в стандартных условиях, в;
 $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ —активность серной кислоты в электролите;
 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ —активность воды в электролите.

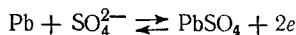
Активности PbSO_4 , Pb , PbO_2 в расчет не принимаются, поскольку раствор всегда насыщен PbSO_4 , и все три вещества находятся в твердой фазе.

Для реакции



величина $\varphi_{\text{к}} = 1,685$ в (табл. 51).

Для реакции



величина $\varphi_{\text{а}} = -0,356$ в.

Таким образом,

$$E = 1,685 + 0,356 + 0,05915 \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Активности воды в растворах серной кислоты известны; активность серной кислоты можно вычислить по следующей формуле:

$$a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4m^3\gamma^3$$

где γ —коэффициент активности H_2SO_4 .

В табл. 57 приведены результаты вычислений э.д.с. для нескольких концентраций кислоты.

ТАБЛИЦА 57

Значения э.д.с. свинцового аккумулятора, вычисленные с учетом активности воды и кислоты при 25°

Моли H_2SO_4 на 1 кг воды	$a_{\text{H}_2\text{O}}$ при 25°	$\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ при 25°	$a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ при 25°	$\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$	E_{25}
1	0,9620	0,130	0,00879	-2,03929	1,921
2	0,9136	0,124	0,061	-1,1750	1,971
3	0,8506	0,141	0,3027	-0,4486	2,015
4	0,7775	0,171	1,2800	-0,2165	2,054

Из табл. 56 и 57 видно, что величины хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Гарнед и Гамер в результате тщательных измерений предложили формулу для вычисления э. д. с. при любой температуре в пределах от 0 до 60°:

$$E = E_0 + at + bt^2$$

Значения E_0 (при 0°) и коэффициентов a и b приведены в табл. 58.

ТАБЛИЦА 58

Значения E_0 , a и b

Моли H_2SO_4 на 1 кг воды	E_0	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$
1	1,91737	56	108
2	1,96637	159	103
3	2,00874	178	97
4	2,04789	177	91
5	2,08502	167	87

§ 5. Ход заряда и разряда аккумуляторов

При заряде свинцовых кислотных аккумуляторов на отрицательном электроде в принципе могли бы идти два процесса: образование металлической свинцовой губки и выделение водорода. Потенциал водорода положительнее чем свинца и он должен был

бы выделяться раньше, но высокое перенапряжение для выделения водорода на свинце препятствует его разряду. При заряде аккумуляторов в нормальных условиях в начале заряда выделение водорода незначительно. Точно также на положительном электроде кислород должен был бы выделяться при потенциалах более отрицательных, чем потенциал образования двуокиси свинца, но высокое перенапряжение для выделения кислорода на PbO_2 задерживает его образование.

В процессе заряда свинцовых аккумуляторов концентрация серной кислоты в электролите увеличивается. С ростом концентрации кислоты растет и э. д. с. аккумулятора. Напряжение при заряде всегда выше, чем э. д. с. К тому же рост напряжения при заряде обгоняет рост э. д. с. Это объясняется следующим.

а) К концу заряда удельное сопротивление электролита, переходя через минимум, начинает возрастать. Приходится преодолевать увеличивающееся внутреннее сопротивление в аккумуляторе.

б) Сульфат свинца, отложившийся на электродах, сначала расходуется из слоев, наиболее близких к поверхности электродов. По мере заряда путь, который проходят ионы свинца, чтобы попасть в двойной слой, увеличивается. Появляется и все время усиливается концентрационная поляризация.

Постепенно потенциалы электродов достигают значений, достаточных для заметного выделения водорода на свинце и кислорода на двуокиси свинца. В конце заряда весь ток тратится только на разложение воды, это и является одним из признаков окончания заряда свинцовых аккумуляторов.

На рис. 228 представлено изменение потенциалов электродов, э. д. с. и напряжения аккумулятора по мере заряда с постоянной плотностью тока*. Первые участки кривых соответствуют росту э. д. с. по мере увеличения концентрации кислоты и начинающейся

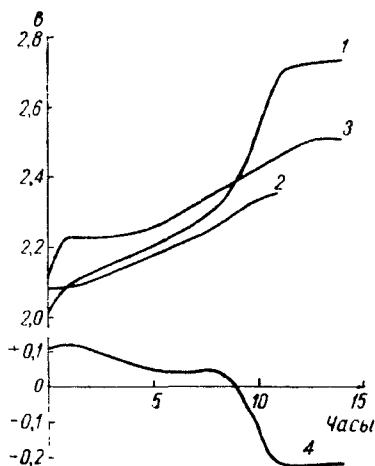


Рис. 228. Зарядные кривые свинцового аккумулятора:

1—изменение напряжения на клеммах в зависимости от продолжительности заряда; 2—изменение э. д. с. в зависимости от продолжительности заряда; 3—изменение потенциала положительного электрода в процессе заряда (измерения производились с вспомогательным кадмиевым электродом); 4—изменение потенциала отрицательного электрода в процессе заряда.

* Потенциалы электродов показаны по отношению к кадмиевому. Этот электрод принят в промышленности в качестве электрода сравнения из-за удобства работы с ним, хотя он и не является вполне стабильным. По отношению к водородному электроду потенциал кадмия равен $-0,4$ в.

концентрационной поляризации. Более быстрый подъем кривых к концу заряда обусловлен быстрым ростом концентрационной поляризации. Этому участку соответствует резко увеличивающееся выделение газов. Последний горизонтальный участок кривых появляется, когда весь ток тратится на разложение воды.

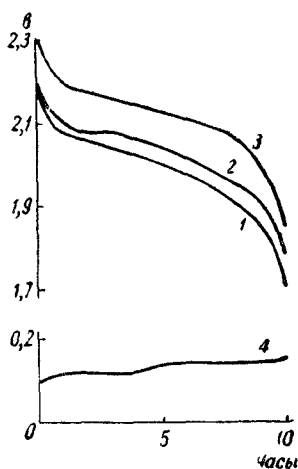


Рис. 229. Разрядные кривые свинцового аккумулятора:

1—изменение напряжения на клеммах в зависимости от продолжительности разряда; 2—изменение Э. д. с. в зависимости от продолжительности разряда; 3—изменение потенциала положительного электрода в процессе разряда (измеренный производился с вспомогательным кадмиевым электродом); 4—изменение потенциалов отрицательного электрода в процессе разряда.

Кривые зависимости напряжения от продолжительности разряда (при постоянной силе тока) обычно имеют два участка: первый с более или менее плавным изменением напряжения и второй, где кривая загибается (рис. 229). Э. д. с. аккумулятора падает по мере уменьшения концентрации кислоты. Напряжение на клеммах, кроме этого, уменьшается за счет пассивации электродов в процессе разряда. Влияние оказывает не только общее уменьшение концентрации кислоты, но и локальное уменьшение в порах и у поверхности пластин, т. е. концентрационная поляризация. Относительное значение этих факторов зависит от конструкции аккумулятора и условий разряда. К концу разряда напряжение снижается также и из-за возрастания внутреннего сопротивления аккумуляторов.

Когда разряд производится при постоянной величине тока, то емкость аккумулятора будет пропорциональна продолжительности разряда. Обычно разряд заканчивают при конечном напряжении, установленном для каждого режима разряда. При сравнительных испытаниях разряд заканчивают в момент резкого падения напряжения (резкого загиба кривой 1).

Разряд 10-часовым режимом (стр. 513) обычно заканчивают при напряжении 1,7 в, разряд 5-минутным режимом при комнатной температуре ведут до 1,5 в и разряд 5-минутным режимом при температуре -18° до 1,0 в.

§ 6. Емкость аккумулятора

Емкость, которую можно получить от аккумулятора, зависит от количества и пористости положительной и отрицательной активных масс, от количества и концентрации электролита и от конструкции аккумулятора. При данной конструкции аккумулятора емкость резко зависит от условий разряда, в первую очередь

от температуры и плотности тока. Емкость тем меньше, чем выше плотность тока (рис. 230) и чем ниже температура (рис. 231). Наиболее важными конструктивными элементами являются толщина пластин и тип сепараторов. От свойств сепараторов зависят внутреннее сопротивление аккумуляторов и условия доступа кислоты к пластинам.

Необходимое количество активной массы в аккумуляторах можно взять либо в виде толстых пластин, либо в виде большого числа более тонких пластин. Если токовая нагрузка на аккумулятор

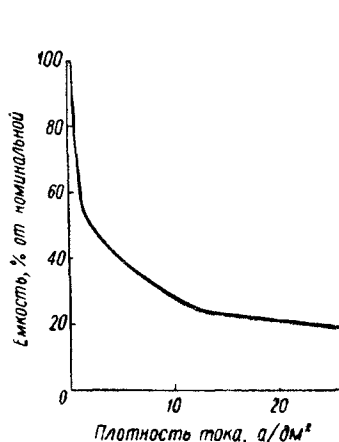


Рис. 230. Зависимость емкости автомобильных аккумуляторов от плотности тока. (За 100% принята емкость при плотности тока $0,2 \text{ а/дм}^2$.)

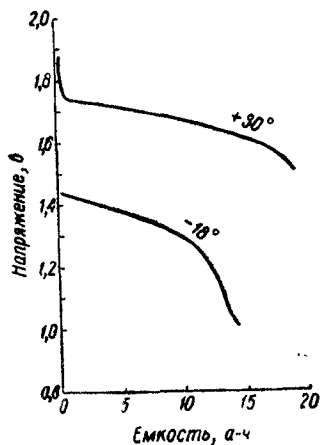


Рис. 231. Изменение напряжения на клеммах в зависимости от снятой емкости при температурах $+30$ и -18° для автомобильных аккумуляторов.

будет одна и та же, то при использовании тонких пластин плотность тока будет ниже и улучшится коэффициент использования активных масс. В большинстве случаев желательно, увеличив число пластин, увеличить и ток. При одинаковой плотности тока коэффициент использования массы у тонких пластин будет значительно хуже, чем у толстых, так как истинная плотность тока с учетом работы глубинных слоев будет выше. Например, если аккумулятор имеет по 10 пластин каждого знака заряда толщиной каждая 4 мм и площадью (двусторонней) по 1 дм^2 , то при плотности тока разряда в 1 а/дм^2 общий ток разряда будет равен 10 а. Если собрать аккумулятор с тем же количеством массы и пластинами того же размера, но толщиной каждая 2 мм, то электродов будет уже 20 шт. и при том же токе разряда плотность тока окажется равной $0,5 \text{ а/дм}^2$. Разряд пройдет с лучшим использованием активной массы. Если же попытаться сохранить плотность тока прежней, то нагрузка на аккумулятор будет равна

20 а. Так как увеличенный вдвое ток придется на прежнее количество активной массы, то использование его станет хуже. При малых общих нагрузках толщина пластин особого значения не имеет, но при необходимости получить большие токи приходится увеличивать число пластин и уменьшать их толщину. Степень использования активных масс никогда не достигает 100% даже если электролит взят с избытком.

В зависимости от условий разряда емкость аккумулятора ограничивается различными факторами, так, например, при достаточном запасе серной кислоты в аккумуляторном сосуде и малых плотностях тока (порядка менее 1 а/дм^2) чаще всего емкость ограничивается пассивацией электродов.

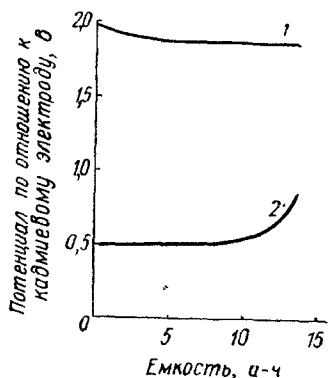


Рис. 232. Изменение потенциалов электродов автомобильного аккумулятора во время разряда при -18° (плотность тока 12 а/дм^2):

1—положительный электрод; 2—отрицательный электрод.

чаще всего емкость ограничивается пассивацией электродов. При больших плотностях тока (порядка более 10 а/дм^2) пассивация усиливается и появляется еще новый фактор— локальное снижение концентрации кислоты в порах пластин, так как диффузия при больших плотностях тока не успевает выравнивать концентрацию в порах и сосуде. При низких температурах разряда емкость, как правило, ограничивается пассивацией отрицательного электрода (рис. 232). Следует отметить, что при большом количестве кислоты на единицу веса активных масс с ростом начальной концентрации кислоты емкость уменьшается, так как пассивация наступает тем скорее, чем выше концентрация кислоты в электролите. В зависимости от усло-

вий разряда емкость могут ограничивать либо оба электрода одновременно, либо, в большей мере, один из электродов. Об этом можно судить по ходу кривых „потенциал—емкость“. У электрода, ограничивающего емкость, имеется загиб раньше и более крутой (рис. 232, кривая 2).

§ 7. Пассивация электродов и борьба с ней

Как описано выше, при разряде свинец и двуокись свинца переходят в сульфат свинца, который отлагается на поверхности активной массы. От условий разряда зависит величина и характер кристаллов PbSO_4 , покрывающих электроды. Отлагаясь в виде тонкого сплошного слоя, состоящего из мелких кристаллов, PbSO_4 изолирует активную массу от контакта с электролитом. То же количество сульфата свинца на такой же поверхности, кри-

сталлизуясь в виде крупных кристаллов, создает пористый слой (рис. 233). В последнем случае для изоляции активной массы от контакта с электролитом потребуется значительно больше сульфата свинца. В отдельных частях поверхности активных масс, где не отложился сульфат свинца, плотность тока растет, что и вызывает изменение потенциалов электродов. Таким образом, пассивация электродов наступает тем скорее, чем мельче кристаллы $PbSO_4$. Чем выше плотность тока разряда, тем больше сульфата свинца образуется в единицу времени на единице поверхности электродов. Рост более крупных кристаллов происходит медленно, так как необходимо, чтобы образующийся на поверхности активной массы сульфат свинца успел продиффундировать к растущим граням кристалла. Естественно, что с ростом плотности тока все большая часть сульфата свинца будет расходоваться не на рост уже имеющихся кристаллов, а на образование новых.

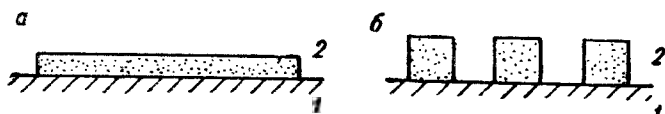


Рис. 233. Покрытие свинца пассивирующим слоем сульфата свинца:

а — мелкие кристаллы; б — крупные кристаллы;
1 — свинец; 2 — кристаллы $PbSO_4$.

С ростом концентрации кислоты растворимость сульфата свинца в ней уменьшается, скорость диффузии $PbSO_4$ падает (в основном из-за увеличения вязкости). Это также способствует образованию мелких кристаллов и усилению пассивации.

При понижении температуры повышается вязкость электролита, что замедляет процесс роста кристаллов — кристаллы $PbSO_4$ становятся более мелкими и, следовательно, пассивация растет.

Чтобы повысить длительность работы аккумуляторов, стремятся уменьшить пассивацию электродов. Для отрицательного электрода это достигается введением в активную массу специальных добавок — депассиваторов. Такими добавками служат сульфат бария и некоторые органические вещества: древесная мука, торф, гуминовая кислота и др. Сульфат бария является солью, изоморфной с сульфатом свинца. В присутствии очень мелкодисперсного $BaSO_4$, равномерно распределенного по всей отрицательной активной массе, кристаллы $PbSO_4$ начинают расти не на поверхности свинца, а на поверхности $BaSO_4$. В этом случае свинец медленнее покрывается изолирующим слоем, и пассивация наступает позже. Органические депассиваторы, адсорбируясь на поверхности металла, изменяют условия кристаллизации $PbSO_4$. Кроме введения депассиваторов, уменьшения пассивации можно достигнуть также увеличением истинной поверхности свинца (при тех же

габаритах), т. е. уменьшением истинной плотности тока. Измерением емкости двойного слоя было найдено, что истинная поверхность отрицательного электрода в аккумуляторах равна около 1000 см^2 на 1 г свинца. Один из способов увеличения истинной поверхности губчатого свинца—применение расширителей (стр. 513).

Увеличение поверхности может быть достигнуто также путем повышения пористости активной массы, однако это связано с уменьшением прочности массы.

На положительном электроде уменьшить пассивацию путем применения депассиваторов пока невозможно, так как одновременно с увеличением емкости происходит резкое усиление оплывания положительной активной массы. Уменьшение пассивации (т. е. улучшение коэффициента использования) положительной активной массы может быть достигнуто увеличением ее пористости и созданием, по возможности, более выгодных условий разряда (уменьшение плотности тока, снижение концентрации кислоты и т. п.).

§ 8. Зависимость емкости аккумулятора при разряде от температуры и плотности тока

Как указано ранее, емкость аккумулятора при разряде тем меньше, чем ниже температура и чем выше плотность тока. Если известна его емкость в определенных условиях, можно приблизительно рассчитать чему она будет равна при других температурах и плотностях тока разряда. Для вычисления емкости при различных температурах пользуются уравнением

$$q_{p_2} = \frac{q_{p_1}}{1 + 0,01(t_1 - t_2)}$$

где q_{p_1} —емкость, найденная при t_1 , $^{\circ}\text{C}$;
 q_{p_2} —емкость, рассчитанная при t_2 , $^{\circ}\text{C}$.

Температурным коэффициентом 0,01 можно пользоваться для расчета емкости автомобильных аккумуляторов в пределах температур от -10 до $+45^{\circ}$. Для аккумуляторов с более толстыми пластинами (порядка 4 мм) лучше пользоваться коэффициентом 0,007—0,008.

Для определения емкости при других плотностях тока предложено много зависимостей. Чаще всего емкость определяют по формуле Пейкерта, в которой ток разряда и его продолжительность связаны между собой

$$I^P \tau = K$$

где I —ток разряда, A ;
 τ —продолжительность разряда, часы;
 P и K —константы.

Вместо величины тока I можно подставлять плотность тока, от этого изменится только величина K . В формуле Пейкерта два неизвестных P и K , для пользования ею необходимо предварительно провести два разряда данного аккумулятора при различных плотностях тока. Константу P находят из соотношения:

$$P = \frac{\lg \frac{\tau_2}{\tau_1}}{\lg \frac{I_1}{I_2}}$$

Формула Пейкерта может быть записана в следующем виде:

$$q_{P2} = q_{P1} \left(\frac{I_1}{I_2} \right)^{P-1}$$

где q_{P1} —емкость при I_1 , а-ч;
 q_{P2} —емкость при I_2 , а-ч.

На производстве часто плотность тока разряда характеризуют временем, в течение которого аккумулятор можно разряжать заданным током. Различают длинные режимы разряда (5-часовой, 10-часовой и т. д.) и короткие режимы (5-минутный, 20-минутный и т. д.). Чем короче режим разряда, тем выше плотность тока. Величина плотности тока для того или иного режима разряда зависит от толщины пластин и других конструктивных особенностей аккумулятора. Например, для стартерных автомобильных аккумуляторов разряд 5-минутным режимом производится при плотности тока 11—15 а/дм², разряд 10-часовым режимом—при плотности тока 0,35—0,5 а/дм².

§ 9. Отрицательный электрод

Расширители. При повторяющихся зарядах и разрядах активной поверхности свинцовой губки стремится уменьшиться. Это вызвано стремлением всех дисперсных систем к уменьшению своей поверхностной энергии. Губка сжимается, в пластине образуются трещины, емкость электрода уменьшается. Для борьбы с этим явлением к массе добавляюг «расширители»—те же вещества, которые являются депассиваторами. Сульфат бария препятствует уменьшению поверхности свинцовой губки благодаря тому, что при заряде кристаллы свинца растут в том направлении, откуда к поверхности подходят ионы свинца, количество которых в электролите всегда крайне ограничено. Так как при наличии в массе BaSO₄ кристаллы PbSO₄ удалены от поверхности свинца, то при заряде кристаллы свинца вытягиваются по направлению к кристаллам PbSO₄ и получают более разветвленными. Органические вещества, адсорбируясь на поверхности

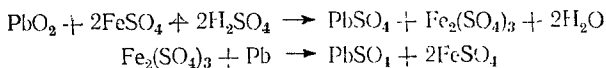
свинца, также энергично способствуют получению более мелких кристаллов металла. При достаточно большом количестве добавленных расширителей отрицательный электрод не только не дает усадки, но даже разбухает. Если поместить такой отрицательный электрод свободно в сосуд, то активная масса может разбухнуть настолько, что потеряет связь с решеткой и обвалится на дно. В большинстве случаев намазные отрицательные пластины собирают в аккумуляторах так, чтобы масса оказалась зажатой между сепараторами, прижатыми гладкой стороной к пластинам. Сепараторы не дают массе чрезмерно разбухнуть, но не препятствуют развитию ее поверхности.

Газовыделение и саморазряд. Свинец как металл более электроотрицательный чем водород, должен растворяться в растворах серной кислоты. Высокое перенапряжение для выделения водорода на свинце задерживает этот процесс. Но чем больше поверхность свинцовой губки, тем легче выделяется на ней водород. Поэтому при разбухании губки скорость ее саморастворения в кислоте увеличивается, растет газовыделение и саморазряд аккумулятора. Этот процесс усиливается, если на поверхности свинцовой губки будут осажены какие-либо металлы, на которых водород выделяется с меньшим перенапряжением чем на свинце.

Решетки аккумуляторных пластин всегда изготавливают из сплавов свинца и сурьмы. По мере коррозии решеток положительных пластин сурьма переходит в раствор и при заряде током отлагается на поверхности свинцовой губки. Это резко усиливает саморазряд и газовыделение при хранении аккумуляторов. Кроме того, облегчение выделения водорода ухудшает использование тока при заряде аккумуляторов. Растворение свинцовой губки усиливается с ростом температуры и при повышении концентрации кислоты в электролите.

Для уменьшения саморазряда и газовыделения в аккумуляторах необходимо при изготовлении их пользоваться материалами высокой чистоты. Надо следить, чтобы на отрицательный электрод не попали следы каких-либо металлов, понижающих перенапряжение для выделения водорода (кроме сурьмы). Известно, что ряд поверхностно-активных веществ, адсорбируясь на поверхности металлов, повышает перенапряжение для выделения водорода. В свинцовых аккумуляторах повышение перенапряжения на свинце и сурьме и задержку выделения водорода обеспечивают те же органические вещества, которые служат депассиваторами и расширителями. Это связано с их адсорбцией на свинце. При загрязнении электролита ионами металлов переменной валентности саморазряд свинцовых аккумуляторов происходит и без газовыделения. Чаще всего такой очень вредной примесью является железо. Окисляясь при соприкосновении с PbO_2 , железо вызывает саморазряд положительного электрода; ион Fe^{3+} за счет диффузии и конвекции попадает к отрицательному электроду и здесь восста-

навивается свинцом, т. е. вызывает саморазряд и отрицательного электрода:



По ГОСТ 959—51 величина потери емкости (саморазряд) автомобильных аккумуляторов после их хранения в бездействии при $20 \pm 5^\circ$ не должна превышать 16,5% за 15 суток хранения и 21% за 30 суток.

Если аккумуляторы собраны с сепараторами, изготовленными из древесины, в растворе появляются органические вещества, уменьшающие саморазряд. В этом случае потеря емкости не должна превышать 7,5% за 15 суток и 10,5% за 30 суток.

Стационарные аккумуляторы по ГОСТ 825 41 могут иметь саморазряд не более 21% за 15 суток и 30% за 30 суток бездействия. На практике при хорошем уходе за аккумуляторами саморазряд всегда значительно ниже оговоренных ГОСТ величин.

§ 10. Положительный электрод

Опывание положительной активной массы. Для улучшения коэффициента использования положительной активной массы было бы желательно также добавить депассиваторы (стр. 511). Практика показала, что добавка BaSO_4 действительно улучшает использование массы, но, одновременно, происходит настолько сильное опывание PbO_2 , что аккумулятор очень быстро выходит из строя. Вредными оказываются даже очень малые количества BaSO_4 , поэтому в производстве необходимо принимать специальные меры, чтобы сульфат бария, применяемый при изготовлении отрицательных пластин, не попал в положительную активную массу. Органические депассиваторы также вредны, но большинство из них настолько быстро окисляется на положительном электроде, что не успевает его разрушить. Механизм действия сульфата бария на опывание положительной активной массы аналогичен действию BaSO_4 , как расширителя на отрицательном электроде. Кристаллы PbO_2 растут по направлению к частицам BaSO_4^* , получают более вытянутыми, рыхлыми и при выделении кислорода на поверхности электрода в конце заряда отрываются и падают на дно. Опывание PbO_2 усиливается с ростом концентрации серной кислоты в электролите и при наличии примеси железа. Разряды при низких температурах усиливают опывание, повышение температуры делает активную массу более плотной. Причина усиления опывания PbO_2 с ростом концентрации H_2SO_4 не вполне ясна. При разряде в более концентрированной серной кис-

* Точнее к частицам PbSO_4 , находящимся на поверхности BaSO_4 .

лого слой $PbSO_4$ на положительном электроде должен получиться более плотным и мелкокристаллическим. Это подтверждается усилением пассивации в таких условиях. По-видимому получение при заряде более рыхлого слоя PbO_2 из плотного слоя $PbSO_4$ связано с тем, что когда значительная часть поверхности электрода покрыта плотным изолирующим слоем $PbSO_4$ в начале заряда, на отдельных незакрытых точках, локально создается большая плотность тока. Чрезмерное повышение плотности тока ведет к образованию рыхлых осадков PbO_2 .

Для борьбы с оплыванием активной массы положительного электрода необходимо следить за чистотой применяемых материалов и, по возможности, работать с менее концентрированным электролитом. Кроме того, иногда аккумуляторы собирают со специальными сепараторами, плотно прижатыми к положительным пластинам. Они поддерживают активную массу и не дают ей оплывать на дно. Если бы для такой цели использовать обычные мелкопористые сепараторы, применяемые для защиты от коротких замыканий, был бы слишком сильно затруднен доступ кислоты из сосуда к поверхности положительных пластин, что резко снижает емкость. Раньше для такой цели применяли тонкие эбонитовые пластинки с круглыми или щелевидными прорезями, в последнее время используют тонкие пластинки войлока из стеклянного волокна. Пористость таких пластинок достигает 90—95%. Для лучшей защиты от коротких замыканий в аккумуляторе стеклянный войлок ставят всегда в комбинации со вторым мелкопористым сепаратором. Срок службы аккумуляторов, собранных со стеклянным войлоком, увеличивается примерно в 1,5 раза, но емкость падает приблизительно на 15%.

Коррозия решеток положительных пластин. Вторым фактором, часто ограничивающим срок службы положительных пластин свинцовых аккумуляторов, является коррозия их решеток.

В начале процесса формирования пластин поверхность решеток, состоящих из доэвтектидного сплава свинца с сурьмой, начинает при анодной поляризации покрываться слоем сульфата свинца, который изолирует решетку от контакта с электролитом. На непокрытых частях поверхности плотность тока увеличивается, вследствие чего анодный потенциал возрастает до величины, достаточной для окисления свинца до PbO_2 . Двуокись свинца хорошо проводит ток и потому, в дальнейшем, в качестве электрода начинает работать не поверхность металла, а стойкая в серной кислоте двуокись свинца. Во время последующих разрядов и зарядов, вследствие объемных изменений, происходящих при переходе PbO_2 в $PbSO_4$ и обратно, поверхность свинцовой решетки в отдельных точках периодически обнажается и приходит в контакт с электролитом. При этом могут раствориться новые порции свинцового сплава и, таким образом, будет происходить формиро-

вание решетки, она теряет прочность и возрастает электросопротивление пластины. В значительной степени коррозия свинцово-сурьмяной решетки зависит от стойкости межкристаллических прослоек сплава. При застывании отливки примеси, загрязняющие свинец и сурьму, проникают в межкристаллическое пространство. Если эти примеси образуют с серной кислотой соединения, растворимые в электролите, то растворение сплава (коррозия) прежде всего начнется по прослойкам между кристаллами.

Чем мельче будут кристаллы сплава, тем тоньше окажутся межкристаллические прослойки и тем легче будет закрыть эти

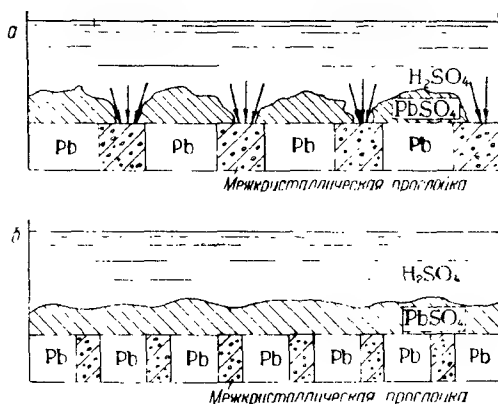


Рис. 234. Схема коррозии свинца в зависимости от величины кристаллов: а — крупнокристаллический металл; б — мелкокристаллический металл.

прослойки сплошным слоем $PbSO_4$ и PbO_2 , образующимся на поверхности кристаллов сплава (рис. 234)*.

Таким образом следует стремиться к тому, чтобы структура сплава в решетках была мелкокристаллической и сплав содержал меньше примесей, растворимых в серной кислоте.

Получение более мелких кристаллов сплава достигается:

а) подбором оптимального температурного режима литья (быстрое охлаждение расплавленного металла способствует получению более мелкокристаллического сплава);

б) добавкой к металлу модификаторов. (Хорошие результаты получаются от добавок к свинцово-сурьмяному сплаву серы и серебра.)

* Дасоян М. А., Сборник работ по аккумуляторам, НИИ ЦБТИ электропромышленности, 1958, стр. 102.

Известно, что срок службы аккумулятора определяется моментом, когда его емкость падает ниже некоторой оговоренной для данного типа величины. Он может быть ограничен:

1. Уменьшением активной поверхности (усадкой) отрицательного электрода (стр. 513), в результате чего пассивация при разряде начинается раньше. Современные отрицательные электроды с большим количеством расширителей редко дают усадку.

2. Оплыванием активной массы положительного электрода (стр. 515).

3. Коррозией решетки положительного электрода (стр. 516).

4. Образованием коротких замыканий между электродами.

5. Необратимой сульфатацией активных масс.

Образование коротких замыканий между электродами. Если между пластинами в аккумуляторе образуется мостик из положительной или отрицательной активной массы, то произойдет либо полное короткое замыкание, либо значительная утечка тока. Ток, пропускаемый при заряде, пойдет не на полезный химический процесс (заряд), а, проходя по мостику, — проводнику первого рода — вызовет только разогрев аккумулятора. При хранении такого аккумулятора происходит быстрый саморазряд. Появление коротких замыканий выводит аккумулятор из строя. Как уже упоминалось, масса положительных пластин склонна к оплыванию, а масса отрицательных пластин, при наличии расширителей, способна набухать. То и другое может быть причиной образования коротких замыканий между пластинами. Чтобы воспрепятствовать образованию проводящих ток мостиков из активной массы, между пластинами помещают разделители — сепараторы из мелкопористых изолирующих материалов (дерево, эбонит, пластмасса). При использовании деревянных сепараторов, после некоторого времени их работы в кислоте в контакте с PbO_2 , дерево разрушается, появляются отверстия, через которые активная масса проникает от одного электрода к другому.

При использовании химически стойких сепараторов, изготовленных из эбонита или пластмасс, короткие замыкания могут образоваться следующим образом:

а) при оплывании больших количеств положительной активной массы на дно аккумуляторного сосуда короткие замыкания могут образоваться по ножкам пластин, через шлам;

б) оплывшая положительная активная масса, взмученная в электролите, постепенно оседает на кромках сверху и сбоку отрицательных пластин, восстанавливается до свинцовой губки и образует мостики вокруг сепараторов. Для борьбы с этим очень распространенным явлением необходимо, чтобы сепараторы достаточно далеко выступали за края пластин;

в) в аккумуляторах с малым расстоянием между пластинами положительная активная масса, оплывая, иногда собирается комком между пластиной и сепаратором. Постепенно, особенно при разбухании отрицательного электрода, развивается значительное давление массы на сепаратор. Мелкие частицы массы продавливаются через поры сепаратора, но образовавшимся мостикам могут начаться утечки тока. Учитывая это явление, необходимо выбирать сепараторы с тем более мелкими порами, чем меньше расстояние между пластинами.

Сульфатация аккумуляторных пластин. При длительном хранении с электролитом разряженных (полностью или частично) аккумуляторов кристаллы сульфата свинца рекристаллизуются и укрупняются. Зарядить аккумулятор с пластинами, покрытыми крупнокристаллическим $PbSO_4$ (засульфатированные), значительно труднее, так как крупные кристаллы растворяются в электролите медленно.

Чем крупнее кристаллы $PbSO_4$, тем длиннее путь ионов свинца от места растворения до места разряда. У поверхности электрода локально может не хватить ионов свинца и вместо заряда аккумулятора на электродах начинают выделяться газы. Для улучшения заряда пластин, покрытых крупнокристаллическим сульфатом свинца, аккумуляторы заливают очень разбавленным электролитом или водой, и заряд ведут при малой плотности тока.

При высокой концентрации кислоты в электролите сульфат свинца, образующийся при разряде, кристаллизуется в более мелкие кристаллы. В то же время известно, что при повышенной концентрации кислоты вредная сульфатация наступает легче. В этом нет противоречия, так как необходимо учитывать следующие факторы:

1. Вредная сульфатация может наступить только при длительном хранении аккумуляторов без подзаряда, или при недостаточных подзарядах, когда мелкие кристаллы успевают укрупниться.

2. При хранении аккумуляторов без подзаряда в концентрированном электролите количество сульфата свинца на пластинах увеличивается за счет саморазряда.

3. В более слабой кислоте заряд аккумулятора облегчается лучшей растворимостью сульфата свинца в электролите.

Кроме того, следует учесть, что крупные кристаллы $PbSO_4$, получающиеся при разрядах в электролите с более низкой концентрацией кислоты, являются все же значительно более рыхлыми и разветвленными, чем кристаллы, образующиеся в случае рекристаллизации при длительном хранении.

Существует точка зрения, что затруднение заряда происходит также в результате адсорбции на $PbSO_4$ органических веществ. При появлении в аккумуляторах коротких замыканий, когда затрудняется заряд аккумулятора и усиливается его саморазряд,

на пластинах, как правило, накапливается сульфат. «Лечение» таких аккумуляторов (полный заряд) удастся только после устранения коротких замыканий.

§ 12. Сепараторы

Влияние сепараторов на работу аккумуляторов очень велико. Сепараторы выполняют следующие функции:

- а) предохраняют от коротких замыканий;
- б) удерживают отрицательную активную массу от излишнего разбухания;
- в) фиксируют расстояние между электродами.

Кроме того, существуют специальные дополнительные сепараторы, которые удерживают от оплывания положительную активную массу.

В то же время сепараторы в большей или меньшей степени снижают емкость аккумуляторов. Это объясняется тем, что сепараторы:

- а) увеличивают внутреннее омическое сопротивление аккумуляторов;
- б) затрудняют доступ кислоты к пластинам;
- в) вытесняют заметный объем кислоты и уменьшают ее запас в сосуде.

Омическое сопротивление проявляется главным образом во время разрядов при больших плотностях тока. Чем выше плотность тока, тем больше падение напряжения при прохождении тока по внутренней цепи через сепараторы, тем большая часть общей разности потенциалов теряется бесполезно. Общий запас кислоты в аккумуляторе, обычно, ограничивает емкость только при разрядах малыми плотностями тока, так как в таких условиях удастся достаточно полно использовать кислоту в электролите. У положительных пластин кислоты расходуется больше, поэтому для облегчения ее доступа к ним пользуются либо ребристыми сепараторами, обращенными ребрами к положительным пластинам, либо комбинированными сепараторами. В последнем случае более мелкопористый сепаратор обращен к отрицательной пластине, а крупнопористый — к положительной.

При разрядах большой плотностью тока расход кислоты в единицу времени велик. Даже если сепаратор крупнопористый, через его поры за счет диффузии не успевает пройти требуемое количество кислоты. Разряд, в основном, обеспечивается запасом кислоты в порах пластин.

Влияние сепараторов на доступ кислоты в таких условиях заключается в том, что они затрудняют конвекцию у поверхности пластин. При разрядах малой плотностью тока, напротив, уже при небольшой разнице концентраций кислоты в сосуде и в порах пластины через сепаратор за счет диффузии успевает пройти

кислоты достаточно для возмещения ее расхода при разряде. При средних плотностях тока расход кислоты при разряде и ее подача через поры сепаратора соизмеримы, поэтому затруднение доступа кислоты сквозь поры сепаратора сказывается наиболее резко.

Сепараторы должны отвечать следующим требованиям: —

1. Быть механически прочными и эластичными;
2. Быть химически стойкими в условиях работы в аккумуляторах;

3. Для лучшей защиты от коротких замыканий иметь малый диаметр пор при наибольшей их извилистости. Естественно, что защита тем лучше, чем толще сепараторы;

4. Чтобы возможно меньше снижать емкость аккумуляторов, сепараторы должны:

- а) иметь малое электросопротивление, что достигается большой объемной пористостью, малой извилистостью пор и малой толщиной;

- б) вытеснять возможно меньшее количество электролита, для чего иметь большую объемную пористость при малой толщине.

Так как извилистость пор и толщина сепараторов противоположно отзываются на емкости и надежности защиты от коротких замыканий, то их приходится выбирать в зависимости от конкретных условий работы данного типа аккумулятора. Все сепараторы изготавливают из изоляционных материалов, поэтому их электропроводность после пропитки электролитом целиком зависит от удельной электропроводности электролита в порах и от того, какое сечение и длину имеет путь тока внутри пор. Относительным электросопротивлением сепараторов называют отношение сопротивления сепаратора, пропитанного электролитом, к сопротивлению слоя электролита той же формы, которую имеет сепаратор. Эквивалентным слоем сепараторов называют толщину слоя электролита (в см), имеющего электросопротивление, равное электросопротивлению сепаратора, пропитанного таким электролитом.

Таким образом эквивалентный слой $\mathcal{E}$ равен относительному электросопротивлению сепараторов z , умноженному на толщину сепараторов b (в см).

$$\mathcal{E} = zb$$

Внутреннее омическое сопротивление аккумуляторов в значительной степени зависит от величины эквивалентного слоя сепараторов. Аккумуляторы, предназначенные для разрядов большими плотностями тока, приходится, поэтому, собирать с тонкими сепараторами, хотя это может оказаться менее надежным с точки зрения обеспечения длительного срока службы.

Например, при разрядах плотностью тока 15 а./дм^2 в большинстве стартерных аккумуляторов на каждую 0,1 см эквива-

лентного слоя приходится 0,02 в падения напряжения (при комнатной температуре).

Опубликовано очень много патентов на сепараторы. Чаще всего сепараторы изготовляют из ольхи и кедра, микропористого эбонита (минор), микропористого полихлорвинила (мипласт, поровинил, порвиг и др.) и различных композиций из проклеенных пластмассами волокон древесины, асбеста, стекла и синтетических материалов. Для изготовления крупнопористых сепараторов используют войлок из стеклянного волокна.

Сепараторы, сделанные из древесины, приходится употреблять мокрыми, после химического «облагораживания», путем обработки растворами щелочи и кислоты. Без облагораживания они выделяют в электролит слишком много органических веществ, что может нарушить работу положительных пластин аккумулятора. Высушить древесные сепараторы после облагораживания не удается, при сушке они коробятся и дают трещины.

В табл. 59 приведены показатели некоторых типов сепараторов.

ТАБЛИЦА 59

Характеристики некоторых типов сепараторов

Показатели	Мипор	Мипласт	Поровинил	Асбодревесный картон	Ольховый нитон	Стекланный войлок
Относительное электросопротивление	2,5—5	2,5—5	2—6	3—7	2—5	1,2—2
Объемная пористость, %	50—60	45—55	75—85	70—85	65—75	85—90
Максимальный диаметр пор, мк	6	15—60	5—20	6—15	10—15	80—120
Средний диаметр пор, мк	0,1—0,3	5—12	0,3—1,0	1—3	0,3	—
Коэффициент извилистости пор	1,1—1,6	1,1—1,5	1,6—2,0	1,5—2,2	1,3—1,8	1,04—1,3
Сопротивление на разрыв, кг/см ²	15—30	18—60	18—75	20—60	Поперек 2,5—10 вдоль 150—300	—
Химическая стойкость в аккумуляторе	Стоек	Вполне стоек	Вполне стоек	Частично гидролизуется	Гидролизуется	Стоек

§ 13. Электролит

Электролитом в свинцовых аккумуляторах служат растворы серной кислоты. ГОСТ 667—53 предусматривает специальный сорт кислоты—аккумуляторную кислоту высокой степени чистоты.

ты. В табл. 60 приведены максимальные количества примесей, допустимых по ГОСТ.

На 1 а-ч количества электричества в аккумуляторе теоретически требуется 3,66 г H_2SO_4 . Современные аккумуляторы работают с электролитом, содержащим от 32 до 41 % серной кислоты. В про-

ТАБЛИЦА 60

**Допустимое содержание примесей
в аккумуляторной кислоте**

Название примесей	Сорт А, %	Сорт Б, %
Нелегучий остаток	0,3	0,05
Марганец	0,00005	0,0001
Железо	0,006	0,012
Мышьяк	0,00005	0,0001
Хлор	0,0005	0,0005
Оксиды азота	0,00005	0,0001

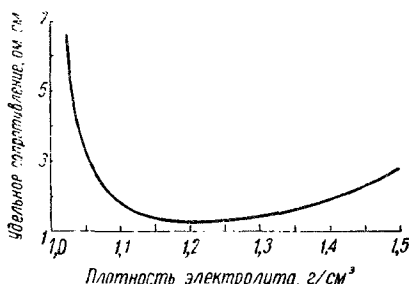


Рис. 235. Зависимость удельного сопротивления растворов серной кислоты от плотности при 18°.

изводстве обычно концентрацию кислоты характеризуют плотностью при 15°. Большинство автомобильных аккумуляторов в заряженном состоянии имеют электролит плотностью 1,28 г/см³. На рис. 235 представлена зависимость удельного сопротивления растворов серной кислоты от концентрации. Наилучшая электропроводность при 18—20° находится в области 28—31 % H_2SO_4 . При работе в зимних условиях необходимо следить, чтобы даже при частичном разряде аккумулятора электролит в нем не замёрз.

Поэтому в зимнее время берут серную кислоту повышенной концентрации, особенно при работе в северных районах СССР. Здесь даны температуры замерзания растворов H_2SO_4 различной плотности:

Плотность H_2SO_4 при 15°

Температура замерзания, °С

1,05	—3,3
1,10	—7,7
1,15	—15
1,20	—27
1,25	—52
1,30	—70
1,35	—49

При заряде и разряде аккумуляторов одновременно с изменением концентрации электролита происходит также изменение его объема. Приблизительно можно считать, что при разряде на каждый а-ч происходит уменьшение объема на 1 см³, а при заряде объем соответственно увеличивается.

§ 14. Основные характеристики свинцовых аккумуляторов

Характеристики свинцовых аккумуляторов зависят как от их конструкции, так и от режимов разряда (табл. 61).

ТАБЛИЦА 61

Характеристики свинцовых аккумуляторов и батарей

Наименование	Удельная мощность		Удельная энергия		Отдача, %	
	<i>вт/кг</i>	<i>вт/дм³</i>	<i>вт-ч/кг</i>	<i>вт-ч/дм³</i>	по току	по энергии

Разряд 5-минутным режимом при 30°

Батарея стартерная автомобильная ЗСТ-70	54,3	90,6	5,95	10,0	38—40	24—30
Батарея авиационная 12А-30	74	161	6,1	13,4	38—40	24—30

Разряд 10-часовым режимом при 30°

ЗСТ-70	2,18	3,66	21,8	36,6	80—85	68—70
12А-30	2,58	5,64	21,9	47,8	80—85	68—70
Аккумулятор стационарный С-10	1,04	2,6	10,4	26	>84	>65

Использование свинца при разряде в активных массах свинцовых аккумуляторов колеблется для различных условий разряда от 7 до 70%. Если учесть, что значительное количество свинца в аккумуляторах идет не только для изготовления активных масс, но и решеток, то получаем еще меньшую степень использования дорогого металла в аккумуляторах.

Аккумуляторная батарея ЗСТ-70 в течение своей службы способна накопить и отдать около 50 *квт-ч* энергии. Общий расход свинца в ней (включая решетки и токоведущие части) 16 кг; на 1 г свинца приходится только 3 *вт-ч* использованной энергии. В стационарных батареях 1 г свинца в течение службы отдает до 18 *вт-ч*, но удельные характеристики этих батарей очень низки.

§ 15. Уход за свинцовыми аккумуляторами

Уход за нормально эксплуатируемыми аккумуляторами сводится к поддержанию чистоты, регулярным зарядам и доливанию дистиллированной воды по мере понижения уровня электролита. Доливать раствор серной кислоты (вместо воды) можно только в том случае, если известно, что часть электролита была из аккумуляторов пролита. В противном случае, при доливании кислоты концентрация ее станет выше нормы, что быстро выведет аккумулятор из строя. Концентрацию электролита следует замерять после полного заряда аккумулятора—иначе получится заниженный результат. Необходимо подчеркнуть, что, в случае ошибок в поддержании установленной концентрации электролита, снижение концентрации вызовет отдачу аккумулятором неполной

емкости, но не испортит его. Завышение концентрации электролита резко сокращает срок службы аккумуляторов. В любых случаях недопустимо применение в качестве электролита растворов серной кислоты плотностью более чем 1,32 г/см³.

Если аккумуляторы эксплуатируют мало интенсивно, рекомендуется раз в 2—3 месяца давать им глубокий разряд и затем полный заряд. Хранить аккумуляторы с электролитом следует в заряженном состоянии.

При длительном хранении аккумуляторов без употребления необходимо не реже 1 раза в месяц давать им заряд до начала энергичного газовыделения и 1 раз в три месяца глубокий разряд и затем полный заряд.

Аккумуляторы, бывшие в употреблении, хранить без электролита не рекомендуется.

Заряд аккумуляторов можно проводить при постоянной величине тока, или при постоянном напряжении. В первом случае напряжение на клеммах при заряде все время растет, во втором,— в течение заряда ток все время уменьшается.

Полный заряд при постоянном токе протекает быстрее, но требует большего расхода энергии, чем заряд при постоянном напряжении. Часто заряд ведут при ступенчатом уменьшении тока. Когда при заряде с постоянной величиной тока напряжение на клеммах достигает величины 2,4—2,5 в и усиливается газовыделение, ток снижают на половину. Иногда заряд проводят в три ступени. Ступенчатый заряд наиболее выгоден, так как проходит быстро и при сравнительно малом газовыделении.

Автомобильные аккумуляторы по первому способу заряжают током, численно равным приблизительно 1/10 номинальной емкости, заряд при постоянном напряжении проводят, подавая на клеммы аккумулятора 2,2—2,5 в. При пользовании аккумуляторами вне отапливаемых помещений, следует к зиме менять электролит на более концентрированный и к лету заменять его снова более разбавленным. Основными «болезнями» аккумуляторов, которые появляются к концу срока службы или при неправильном уходе, являются короткие замыкания и накопление сульфата свинца. Устранение коротких замыканий возможно, как правило, только в условиях специальной мастерской.

Для устранения накопления сульфата свинца рекомендуют сменить электролит аккумулятора на дистиллированную воду и заряжать силой тока в 4 раза меньшей, чем обычная. Заряд прекращают, когда концентрация электролита перестает повышаться. Такой способ «лечения» дает положительные результаты, если сульфат свинца накопился в результате систематических недозарядов батарей, или ее длительного хранения с электролитом. В конце срока службы, когда появляются внутренние замыкания, снять сульфатацию обычно не удастся.

Глава XLIII

ПРОИЗВОДСТВО СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

§ 1. Схема производства аккумуляторов с пастированными пластинами

Как указано ранее, из существующих типов свинцовых аккумуляторов наиболее распространенными являются аккумуляторы с намазными (пастированными) пластинами. Впервые такие пластины были предложены еще в 1880 г. Существует несколько вариантов технологии изготовления пастированных пластин, отличающихся по применяемому исходному сырью:

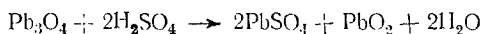
1. Порошковая. Пасты для положительных и отрицательных пластин получают из свинцового порошка и раствора серной кислоты. Свинцовый порошок готовят путем размолта в мельницах свинцовых шариков. Его состав: 55—70% PbO и 45—30% мелкораздробленный свинец.

2. Сурико-глетная. Пасты готовят из смеси сурика и глета и растворов серной кислоты.

3. Сурико-аммонийная. Пасты для положительных и отрицательных пластин готовят из сурика и растворов сульфата аммония иногда с небольшим количеством серной кислоты.

Наибольшее распространение получила порошковая технология, так как порошок стандартнее, чем сурики и получается более простым и экономичным способом. Кроме того, потери при транспортировке свинца в чушках меньше, чем при перевозках сурика и глета. Порошок готовят непосредственно на аккумуляторных заводах.

Иногда для изготовления положительных пластин используют суриковые пасты, а для отрицательных—порошковые. С точки зрения экономии расхода энергии на формировку это целесообразно. В суриковой пасте еще до формировки часть свинца находится в виде Pb^{4+} , а в порошковой в виде металлического:



Положительные активные массы из суриковых паст с первых же циклов работы отдают полную емкость, тогда как массы из порошковых паст должны разрабатываться и набирают емкость в течение нескольких циклов заряда и разряда. В остальном качество аккумуляторов, изготовленных из порошковых и суриково-глетных паст, равноценно. Аммонийные пасты очень быстро схватываются и твердеют, поэтому они непригодны для современной машинной намазки пластин. Раньше аммонийные пасты были распространены, так как пластины, изготовленные из них, отличаются прочностью. На рис. 236—239 приведена принципиальная схема производства аккумуляторов по порошковой технологии.

Остановимся несколько подробнее на отдельных операциях.

Литье. В литейном цехе отливаются: шарики для приготовления порошка, решетки, баретки и другие вспомогательные детали. Шарики диаметром 20 и 50 мм отливают из чистого свинца. Отливку производят на автомате (рис. 240). На вращающемся диске автомата имеется круговой желоб, в который поступает из котла расплавленный свинец. Под желобом расположены 60 форм, каждая из них состоит из двух половинок. Свинец из желоба попадает в формы. Пока диск совершает один оборот, свинец успевает застыть и в формах и в желобе. Формы охлаждают воздухом, литник в желобе—воздухом и водой. Застывший лит-

Рис. 236. Схема приготовления сылава, отливки решеток и деталей.

Для отливки решеток и других деталей применяют сплавы свинца с сурьмой с содержанием последней от 4 до 8%. Сплавы

Pb—Sb хорошо заполняют форму, обладают достаточной прочностью и твердостью, плавятся при более низких температурах, чем свинец. Однако эти сплавы имеют меньшую чем свинец электропроводность и на сурьме перенапряжение для выделения водорода значительно ниже, чем на свинце. Иногда к сплавам добавляют серебро. Следует учесть, что хотя серебро повышает коррозионную стойкость сплава, но, так как водород выделяется на серебре с меньшим перенапряжением, чем на свинце, то попадание серебра на отрицательный электрод увеличивает саморазряд

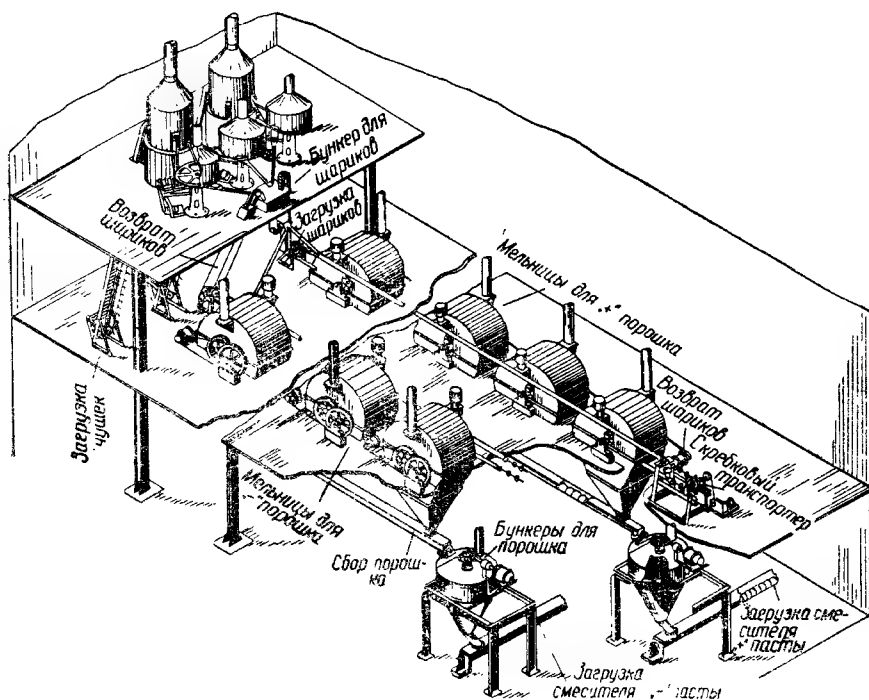


Рис. 237. Схема цеха отливки шариков и приготовления порошка.

аккумуляторов. Важна высокая чистота применяемых свинца и сурьмы. Вредными являются примеси цинка, висмута, магния и другие, снижающие перенапряжение для выделения водорода и коррозионную стойкость сплава.

Хорошими механическими свойствами обладает сплав свинца с 0,05—0,15% Са. Кальций, в отличие от сурьмы, не вызывает неприятных явлений в аккумуляторах (рост саморазряда, снижение использования тока при заряде и др.), но применить сплавы

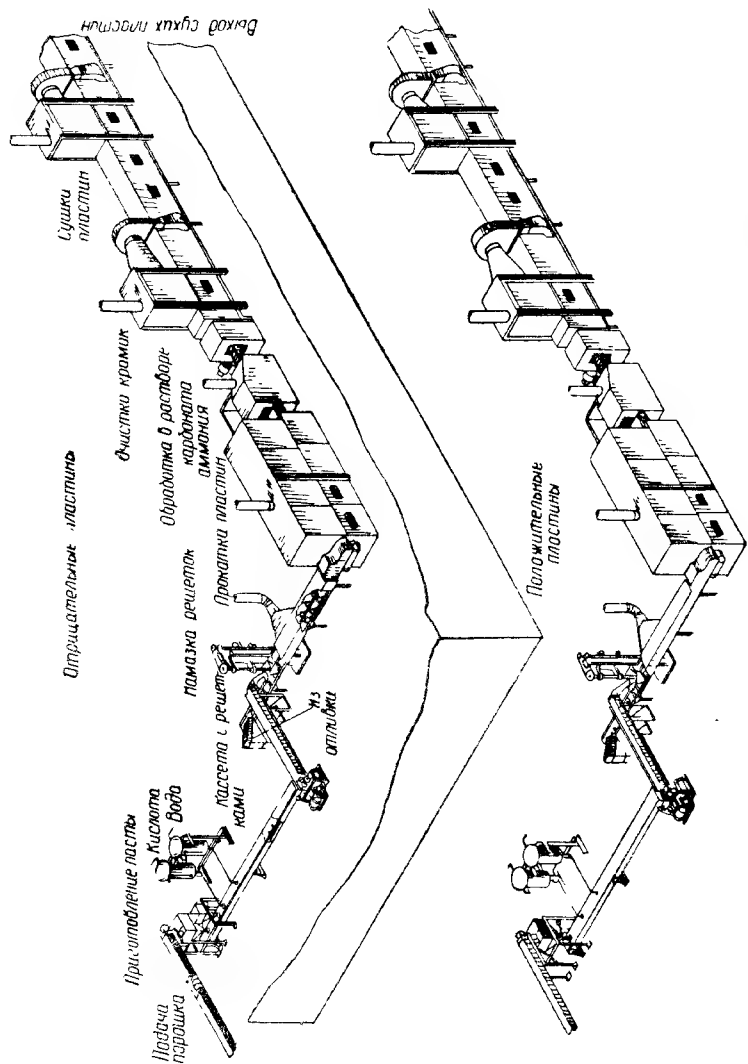


Рис. 238. Схема установки для намазки, обработки и сушки пластин.

поддерживают $420-500^{\circ}$, а температуру форм— 200° . Котлы чаще всего обогреваются электричеством и снабжены терморегуляторами. Для отливки особо тонких решеток существуют формы, которые сообщаются с вакуумом в момент заполнения сплавом. Решетки для коробчатых отрицательных пластин стационарных аккумуляторов отливают на машинах под давлением.

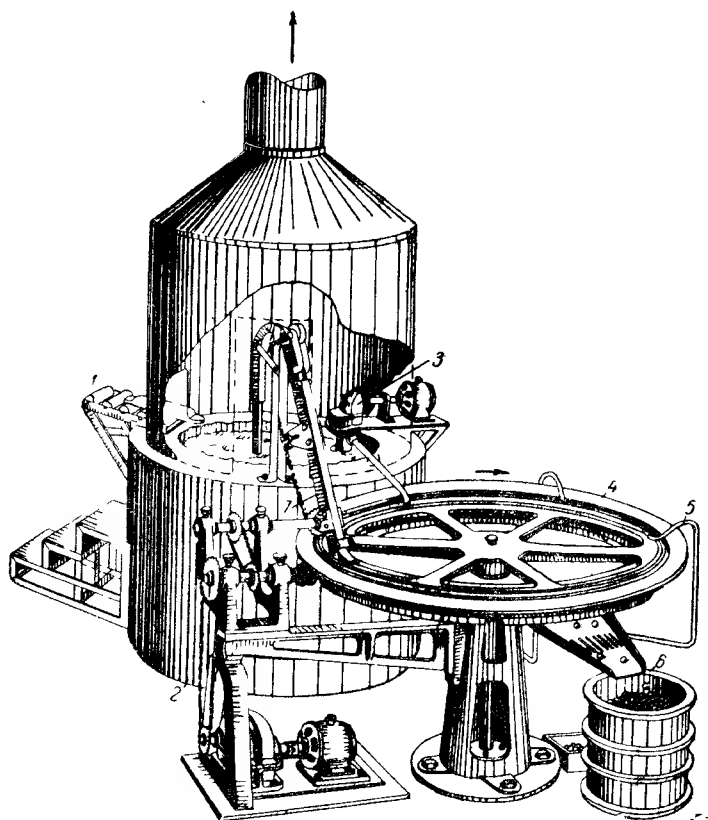


Рис. 240. Автомат для отливки свинцовых шариков:

1—механизм подачи чушек свинца; 2—литейный котел; 3—насос для подачи расплавленного свинца; 4—вращающиеся литейные формы; 5—труба для подачи воды для охлаждения литейника; 6—лентка для выгрузки шариков; 7—транспортер для возврата литейника на переделку.

Приготовление порошка. Для получения порошка шарики размалывают во вращающейся мельнице. В этих мельницах шарики являются и обрабатываемым материалом и дробящим агентом. Измельчение облегчается окислением свинца под действием кислорода воздуха, поэтому количество проходящего через мельницу воздуха, его влажность и температура имеют большее значение. Регулируя скорость тока воздуха, загрузку шариками и чис-

ло оборотов мельницы, можно изменять окисленность порошка и его измельчение. Существует несколько конструкций мельниц. На рис. 242 представлена схема ситовой мельницы. Внутри не-

ТАБЛИЦА 62

Характеристики сплавов Pb—Sb

Содержание, %		Температура плавления, °С	Сопротивление на разрыв, кг/см ²	Удельное электросопротивление × 10 ³ , ом·см
Pb	Sb			
100	0	327	125	2,1
96	4	299	398	2,4
94	6	285	488	2,5
92	8	271	522	2,6
87	13	247	512	2,9

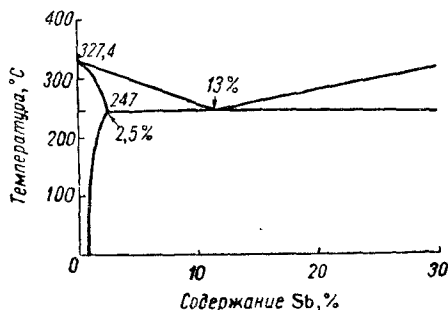


Рис. 241. Диаграмма состояния системы Pb—Sb.

подвижного стального цилиндрического кожуха вращается стальной барабан с дырчатыми стенками. Снаружи барабан обтянут латунной сеткой. Питание шариками осуществляется через полую ось. Порошок просыпается через сито в кожух и собирается в бункере. Воздух просасывается через мельницу в результате естественной тяги, скорость потока регулируется шибером на вытяжной трубе. Температура воздуха в кожухе достигает 120—150°, температура шариков значительно выше.

Кроме ситовых, существует несколько конструкций мельниц, в которых порошок не просыпается сквозь сито, а уносится из вращающегося барабана током воздуха и улавливается затем в циклонах и пылевых фильтрах. Ток воздуха создается принудительно вентилятором. Мельницы такого рода обладают большой производительностью и дают порошки более легкие и сильнее окисленные. В табл. 63 приведены некоторые показатели, характеризующие работу различных мельниц.

ТАБЛИЦА 63

Характеристика работы мельниц

Тип мельницы	Производительность, кг/час	Содержание PbO, %	Объемный вес порошка, г/см ³	Содержание час глиц диам: г-ром менее 40 мк, %
Ситовая . .	45—100	50—75	1,85—2,4	35—65
Циклонная . .	120—250	65—75	1,35—1,80	60—90
Вихревая . .	250—350	55—75	1,40—1,80	60—75

Пастирование пластин. Для приготовления паст окислы свинца и раствор кислоты необходимо тщательно перемешивать. Применяют мешалки с z-образными лопастями, бегункового типа и,

в последнее время, непрерывнодействующие шнекового типа (рис. 243). Мешалки должны быть снабжены рубашкой для охлаждения и надежным укрытием с отсосом воздуха для предохранения от пыления. Так как попадание следов сульфата бария в пасту

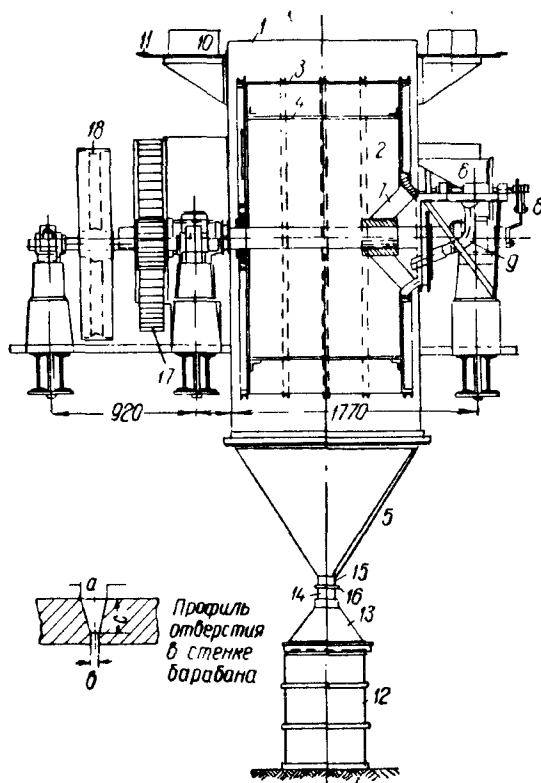


Рис. 242. Ситовая мельница для получения свинцового порошка:

1—кожух; 2—барабан; 3—сито; 4—стенка барабана с отверстиями; 5—бункер; 6—питатель; 7—отверстие в барабане для сброса в него свинцовых шариков; 8—храповик питателя; 9—спускная труба для шариков; 10—вентиляционная труба; 11—пылер; 12—тага (свинцового порошка); 13—крышка; 14—ссылная горловина; 15—заслонка; 16—сетка; 17—зубчатая передача; 18—шкив.

для положительных пластин является крайне вредным (стр. 515), то все оборудование для приготовления паст положительных и отрицательных пластин должно быть разделено на два самостоятельных потока.

В табл. 64 и 65 приведены рецепты паст для стартерных аккумуляторов.

Чем больше окислен порошок и чем больше введено в пасту серной кислоты и воды, тем более пористой получается активная масса. Увеличение количества серной кислоты повышает густоту пасты, поэтому, прибавляя кислоту и воду, можно получить пасту,

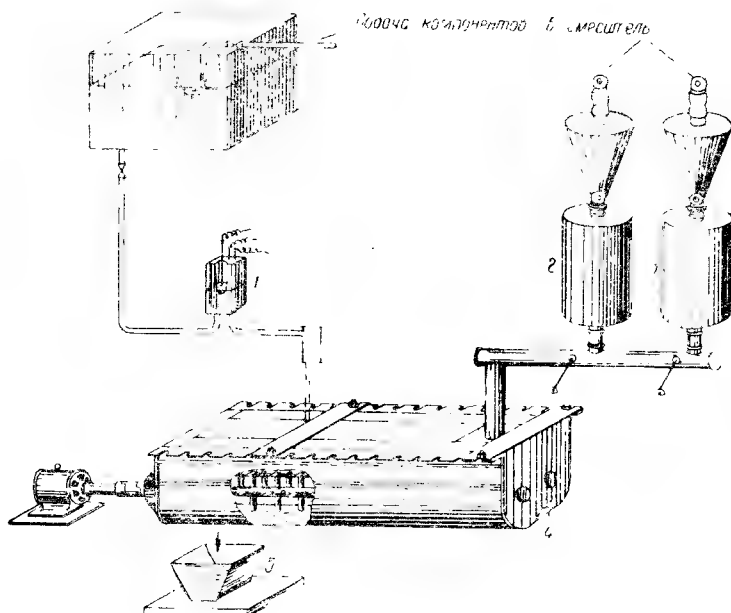


Рис. 243. Шнековый смеситель для приготовления пасты:
1—дозатор для кислоты; 2—дозатор для порошка; 3—дозатор для распылителя; 4—смеситель непрерывного действия; 5—сункер для пасты.

пригодную для намазывания и дающую очень пористую активную массу. При этом повышается коэффициент использования свинца в аккумуляторах, но заметно сокращается их срок службы. Если кислоту вводить в мешалку в виде более концентрированного раствора, скорость схватывания пасты увеличивается.

ТАБЛИЦА 51

Рецепты паст для изготовления положительных пластин

Сурик, кг	Глет, кг	Свинцовый порошок, кг	Сульфат аммония, кг	Серная кислота		Вода, л	Объемный вес пасты, г/см ³
				л	плотность, г/см ³		
50	50	—	—	10,9	1,2	3,5	4,4
25	—	75	—	9,5	1,2	6,5—7	—
—	—	100	—	7,5	1,32	10	4,2—4,4
—	—	100	—	19	1,09	—	3,85—4,20
100	—	—	5,4	—	—	12—14	4,05—4,2

Рецепты паст для изготовления отрицательных пластин

Сурик, кг	Глет, кг	Свинцовый порошок, кг	Сульфат алюминия, кг	Сульфат бария, кг	Органический расширитель, кг	Серная кислота		Вода, л	Объемный вес пасты, г/см ³
						л	плотность, г/см ³		
—	100	—	—	0,3	Торф 0,5	7,5	1,2	4	4,2—4,6
100	—	—	5,9	1	—	—	—	11—15	4—4,2
—	—	100	—	0,6	Гуминовая кислота, 0,5	4,91	1,4	11—11	4,2—4,6

Существуют два способа приготовления паст в мешалках периодического действия. Сначала засыпают окислы свинца, затем включают мешалку и вводят большую часть воды, входящей в

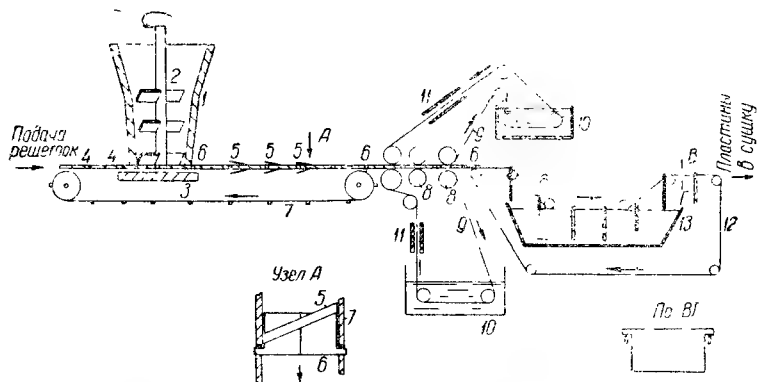


Рис. 244. Схема автоматической пастозонной машины:

1—бункер; 2—аццашущие лопасти; 3—стол; 4—ситечки; 5—ножки-шпатели; 6—пластина; 7, 12—валы; 8—ролики; 9—полотно; 10—прибор для выбора длины; 11—рукоятка; 13—ванна.

рецепт, через несколько минут вливают весь раствор кислоты и в конце—остальную воду. По второму способу порошок засыпают в раствор кислоты низкой концентрации. При приготовлении паст для отрицательных пластин сначала тщательно перемешивают окислы свинца с расширителем, а затем вливают воду и раствор серной кислоты. В некоторых случаях, в зависимости от свойств свинцовых окислов, разрешается добавлять в пасту больше воды, чем рекомендуется по рецепту. Это приходится делать для корректировки объемного веса и консистенции пасты.

При работе на непрерывно действующих мешалках точная дозировка компонентов паст осуществляется автоматическими дозаторами. Вмазывание паст в решетки производится на намазочных машинах различных типов. На рис. 244 приведена схема

шпательной машины для намазывания паст, а на рис. 245 ее внешний вид.

Для намазки решетки 4 захватываются за ушки двумя цепями 7, идущими вдоль машины, и протягиваются по столу 3 под бункером с пастой 1. Вращающиеся лопасти 2 в бункере намазывают пасту в решетку, затем решетка с пастой 6 цепями протягиваются между несколькими парами наклонно поставленных пружинящих ножей-шпателей 5. Шпатели снимают лишний слой пасты и уплотняют ее в решетке. Далее пластины 6 для отжима из пасты некоторого количества влаги (до 16%) протягиваются под прокатывающими валиками 8 или прессующим устройством (давление от 2

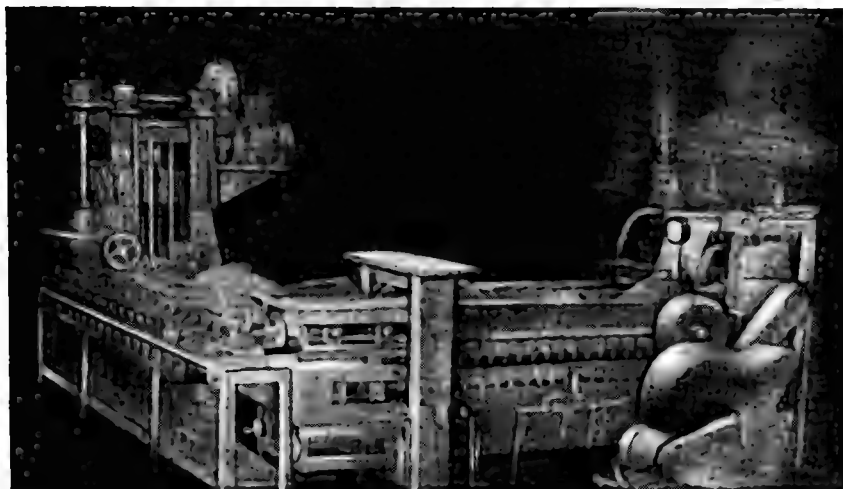


Рис. 245. Намазочная машина с прокатывающим устройством.

до 10 кг/см²). Прокатка ведется между двух бесконечных полотен 9. Так как полотна, кроме влаги, набирают на себя некоторое количество пасты, то, выйдя из-под валков, они поступают на стирку под действием вибрационных приборов 10, а затем на сушку 11. Таким образом, под прокатывающие валики 8 полотна поступают все время чистыми и сухими.

Раньше намазывание пластин производили вручную деревянными лопатками, в настоящее время эта операция сохранилась только для очень ограниченного количества особо тонких пластин.

После прокатки пластины поступают на сушку. При быстрой сушке пасты, особенно для отрицательных пластин, дают усадку и трещины. Раньше сушку поэтому производили крайне медленно. Пластины выдерживали во влажной атмосфере, давая им затвердеть без высыхания, и только потом сушили сначала на воздухе, а затем в обогреваемой камере.

Процессы, происходящие при выдерживании пластин, по-видимому, связаны с рекристаллизацией PbSO_4 , образованием карбоната свинца из PbO и CO_2 воздуха, и окислением металлического свинца, присутствующего в порошковых пастах. В последнее время пластины после намазывания в течение нескольких десятков секунд обрабатывают в растворе карбоната аммония или соды. Для этой цели после прокатки пластины цепью 12 подают в ванну 13 и оттуда они поступают на сушку, которую после такой обработки можно производить быстро, без растрескивания.

В настоящее время сушку производят в конвейерных сушилках в течение 20—30 мин. Температура в начале сушки 120—160°, в конце 25—70°. Высушенные пластины поступают на формирование.

Формирование бывает совместное, раздельное и блочное. При совместном формировании одновременно в одном сосуде формируются пластины обоих знаков заряда, при раздельном—пластины каждого знака заряда формируются отдельно с вспомогательными электродами—манекенами; для блочного формирования пластины предварительно собираются в блоки с сепараторами. За границей иногда блочному формированию подвергают уже собранные аккумуляторы. В таком случае они должны поступать в продажу залитыми электролитом. Совместное формирование наиболее распространено, так как в этом случае требуются меньшие площади и расход энергии. При изготовлении пластин из порошковых паст конец формирования у положительных пластин наступает позднее, чем у отрицательных. Это допустимо, так как переформирование не вредит отрицательным пластинам, но несколько снижает прочность положительных. Отрицательных пластин в производстве всегда больше, чем положительных; избыток их формируется раздельно. Кроме того, раздельное формирование применяют для пластин тех типов аккумуляторов, к которым предъявляют особые требования по качеству.

Блочное формирование применяется для очень тонких пластин, так как они могут покоробиться при свободном завешивании в сосуд.

Выбор режима формирования (концентрация кислоты, температура и плотность тока) основан на следующем: использование тока при формировании выше в более слабом электролите, формирование заканчивается раньше. При более концентрированном электролите начальная емкость полученных пластин несколько выше. Отрицательные пластины, отформированные при более низких температурах, имеют более развернутую поверхность свинцовой губки и, поэтому, большую емкость, особенно при разрядах с высокой плотностью тока. Положительные пластины получают более прочными, если формирование производится при более высокой температуре.

Влияние температуры и плотности тока взаимосвязаны—чем выше плотность тока, тем большую температуру можно допустить при формировании. В табл. 66 приведены примеры режимов, принятых при формировании пластин для стартерных аккумуляторов.

ТАБЛИЦА 66

Режимы формирования пластин для стартерных аккумуляторов

Наименование пасты	Плотность электролита, г/см ³	Плотность тока, а/дм ²	Температура, °С	Время, часы	
				выдержка	формирование
Сурико-глетная	1,12	0,7—0,8	10—50	6	14—16
Та же	1,12	0,5	10—50	6	23—26
Сурико-порошковая	1,12	0,7—0,8	10—50	6	19—20
Порошковая	1,07	0,65—0,8	10—50	6	21—27

Формирование пластин производят в эбонитовых баках. По боковым стенкам баков имеются гребенки-доски с пазами, в которые вставляют пластины. Гребенки фиксируют расстояние между пластинами и благодаря этому предохраняют от коротких замыканий, возможных при соприкосновении пластин разного знака заряда. Отрицательные пластины ушком опираются о свинцовую шинку-токоподвод, положительные пластины приваривают к шине водородным пламенем. Положительные шины, смоченные раствором серной кислоты, покрываются слоем двуокиси свинца, поэтому без приварки контакт был бы ненадежным. Пластины в каждом баке соединены параллельно, баки между собой—последовательно. После сборки пластин баки заливают электролитом и оставляют на несколько часов для того, чтобы окись свинца в порах успела прореагировать с серной кислотой. Концентрация электролита при этом снижается. Количество электролита на одну пластину подсчитывается так, чтобы падение концентрации в начале и рост ее к концу формирования были бы не слишком велики. Обычно берут 1,5—2,0 л электролита на 1 кг сухой формируемой пасты. После выдержки включается ток и начинается процесс формирования.

Конец формирования можно определить по потенциалам пластин, по их внешнему виду и по прекращению роста концентрации кислоты в баке. Перед выгрузкой из бака пластины получают защитный разряд с целью создания на отрицательных пластинах слоя сульфата свинца для предохранения их от окисления при сушке. Для выпуска разряженных пластин защитный разряд производится 1 час при плотности тока 0,6 а/дм², для заряженных пластин защитный разряд продолжается не более 15 мин.

Выгруженные после формирования пластины промывают водой и направляют на сушку в конвейерные или камерные сушилки, а затем на сборку аккумуляторов.

Для механизации формирования баки устанавливаются на тележках, движущихся по замкнутому конвейеру (рельсам). Загрузку и выгрузку пластин и смену электролита производят в одном месте (рис. 239). Тележки с баками, составляющие одну формовочную группу, соединены между собой последовательно при помощи кабеля. К крайним тележкам ток подводится троллеями, скользящими по шинам. Всего на конвейере устанавливается 4—5 групп, имеющих общую отрицательную и отдельные положительные шины. Это позволяет регулировать ток в каждой группе отдельно. Возможно предварительно собирать и спаивать пластины в каркасах, а затем собранные каркасы быстро загружать в баки. Движущийся формовочный конвейер улучшает условия труда и повышает производительность.

При производстве сухих заряженных аккумуляторов отрицательные пластины надо высушить так, чтобы свинцовая губка не окислилась. В этих случаях сушку производят либо в конвейерных сушилках перегретым паром, либо в автоклавах перегретым паром или под вакуумом.

Сборка аккумуляторов. В специальные каретки набирают пластины в количестве, требуемом для данного типа аккумулятора, и водородным пламенем к ним приваривают токоотвод—баретку. Сваренные пластины (полублок) одного знака заряда вдвигают между пластинами полублока другого знака, снизу между ними вставляют сепараторы. Собранный блок вставляют в аккумуляторный сосуд и надевают крышку. Токоотводы проходят через свинцовые втулки, запрессованные в отверстия в крышке (рис. 220), и снаружи привариваются к ним. Для соединения аккумуляторов в батарею привариваются межэлементные соединения, пазы между крышками и стенками сосуда для герметизации заливаются расплавленной мастикой. Мاستику готовят из нефтяного битума, регенерата каучука и минерального масла.

В некоторые сорта мастики в качестве наполнителя вводят асбест или сажу. После остывания мастики батареи проверяют на герметичность, в крышки ввинчивают вентиляционные пробки с глухими прокладками и отправляют на склад. Глухие прокладки необходимо вставлять для того, чтобы защитить отрицательные пластины от окисления воздухом при длительном хранении.

§ 2. Производство пластин для стационарных аккумуляторов

Поверхностные пластины для стационарных аккумуляторов отливают из чистого свинца, после отливки их направляют на формирование для получения на поверхности слоя активного

материала. Транспортировать пластины с тонким слоем двуокиси свинца на поверхности не удается—двуокись свинца после высыхания легко осыпается. Поэтому поверхностные пластины после формировочного заряда получают разряд и переполюсование, таким образом PbO_2 переводится в губчатый свинец, механически более прочный. Получение на поверхности пластин слоя PbO_2 , называют черной формировкой, а получение губчатого свинца—белой формировкой. При попытке формировать поверхностные пластины в растворе серной кислоты (как это делал Планте) для получения достаточно толстого слоя PbO_2 потребуются многократные заряды и разряды. Чтобы ускорить формирование, к раствору серной кислоты добавляют перхлорат калия. Свинцовые соли хлорной кислоты хорошо растворимы, поэтому присутствие анионов хлорной кислоты ускоряет коррозию поверхности свинца, т. е. в данном случае ускоряет полезный процесс перехода свинца в двуокись.

По окончании формирования пластины необходимо тщательно отмыть от перхлората, так как в его присутствии коррозия будет продолжаться и дальше, что уже окажется вредным и сократит срок службы пластин. Значительно легче промывку произвести после восстановления двуокиси свинца при разряде. В баке для формирования поверхностные пластины используются в качестве положительных и отрицательных электродов. После окончания заряда направление тока меняется, пластины, покрытые двуокисью свинца, получают разряд, а заряжаются в это время вновь загруженные пластины. Восстановленные пластины извлекают из бака и промывают. На их место загружают свежие пластины и направление тока снова изменяют.

Таким образом, после каждого периода из бака выгружают половину пластин.

Электролит для формирования содержит в 1 л 110—130 г H_2SO_4 и 10—15 г $KClO_4$. Процесс проводят при плотности тока 0,1 а/дм² и температуре 15—35°. Продолжительность формирования составляет 30—48 час. Так как после формирования пластины получают покрытыми слоем губчатого свинца, приходится защищать их от окисления воздухом. Для этого пластины, промытые водой, на 2 часа погружают в раствор сульфата цинка плотностью 1,11—1,20 г/см³ и затем, без промывки, сушат при 40—60°. Вторичное получение двуокиси свинца из губчатого свинца на поверхности пластин происходит уже при проведении первого заряда. Основу коробчатых отрицательных пластин отливают из сплава Pb—Sb на машине под давлением. Сетку, покрывающую пластины с боков (рис. 227), изготавливают из чистого свинца и приплавляют к основе в процессе отливки ее.

Коробчатые решетки заполняют пастой на машине (стр. 535), обрабатывают в растворе карбоната аммония и сушат. Первый заряд они получают у потребителя.

§ 3. Техника безопасности в производстве свинцовых аккумуляторов

Свинец и его соединения ядовиты, поэтому на охрану труда в производстве следует обращать большое внимание.

В первую очередь необходимо обеспечить возможную герметизацию всех машин и надежную вентиляцию, полностью удаляющую из рабочего помещения свинцовую пыль. Наиболее опасными в этом отношении являются цехи приготовления свинцового порошка и пасты.

Большое значение имеет соблюдение правил личной гигиены и порядка в цехе. В рабочем помещении нельзя есть и курить, перед едой и курением необходимо тщательно мыть руки и полоскать рот. Необходимо обязательно пользоваться респираторами и перчатками на всех операциях, где это предусмотрено. При работе с серной кислотой необходимо пользоваться резиновыми фартуками, сапогами, перчатками и защитными очками и беречь себя от ожогов.

В СССР рабочие свинцовых цехов находятся под постоянным врачебным наблюдением, обеспечивающим своевременное принятие мер при появлении следов возможного отравления свинцом.

Глава XLIV

ЩЕЛОЧНЫЕ НИКЕЛЕВО-ЖЕЛЕЗНЫЕ И НИКЕЛЕВО-КАДМИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

§ 1. Общие сведения

Никелево-железные и никелево-кадмиевые аккумуляторы широко распространены потому, что они имеют больший, чем свинцовые аккумуляторы, срок службы. Кроме того, они прочнее и хорошо сохраняются при перерывах в эксплуатации. Удельные характеристики у щелочных ламельных аккумуляторов в большинстве случаев хуже, чем у свинцовых, главным образом потому, что их э. д. с. ниже (табл. 53). Щелочные никелево-железные аккумуляторы хуже, чем свинцовые, работают при низких температурах.

Никелево-железные аккумуляторы в основном выпускают с ламельными электродами. В них активные массы заключены в ламели—плоские стальные коробочки с перфорированными стенками. Ряд ламелей (рис. 246) скрепляют между собой и по краям зажимают стальными ребрами (рис. 247). Ламели изготавливают шириной 12,6 и 13,3 мм. Толщина ламели для отрицательных пластин 2,4—2,9 мм, для положительных 4,0—4,2 мм. Длина их зависит от конструкции аккумуляторов. У заграничных аккумуляторов Эдисона положительная активная масса заключена в трубки из навитой спиралью перфорированной ленты. Трубки стандартизованы и имеют толщину 4,64 мм и 6,35 мм при длине 114 мм, соответственно емкость их после заполнения массой 0,625 и 1,25 а-ч. В стальной сосуд вставляют необходимое количество пластин каждого знака заряда. Между пластинами для фиксирования зазоров прокладывают эбонитовые палочки.

Отверстия в ламелях делаются мелкими, и масса через них почти не вымывается, поэтому здесь микропористые сепараторы не используются. Металлические штыри-токоподводы проходят наружу через изоляторы в крышке аккумуляторов. Крышку приваривают к стенкам сосуда; в ней имеется пробка для доливания электролита и выхода газов (рис. 248). Никелево-железные аккумуляторы используют в качестве источника энергии для различных электровозов, для освещения железнодорожных вагонов, на электрокарах и погрузчиках, для шахтных ламп и других целей.

Никелево-кадмиевые аккумуляторы служат главным образом для питания радиосвязи, для переносных фонарей, работающих при низких температурах, и многих других целей. Преимущество никелево-кадмиевых аккумуляторов перед никелево-железными в том, что они значительно лучше работают при отрицательных температурах и обладают меньшим саморазрядом. Применение их ограничивается только дороговизной и дефицитностью кадмия. В основном никелево-кадмиевые аккумуляторы выпускают с ламельными электродами. Производятся также никелево-кадмиевые

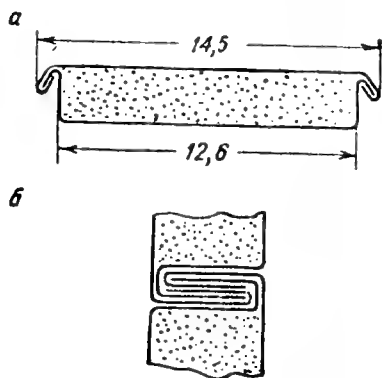


Рис. 246. а—Схема ламели; б—скрепление ламелей между собой.

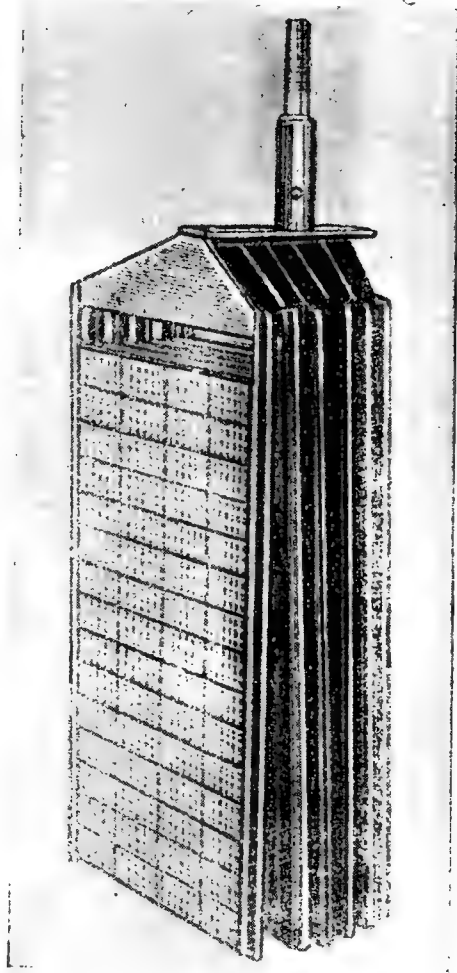


Рис. 247. Блок ламельных пластин.

аккумуляторы с электродами на металло-керамической (спеченной) основе и с прессованными электродами. В последнее время

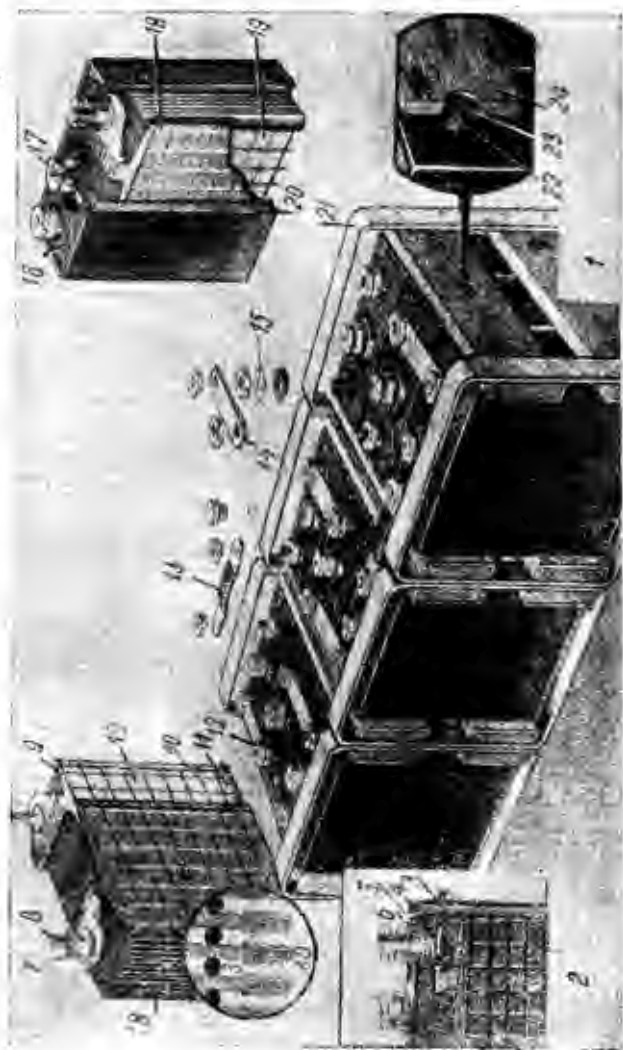


Рис. 248. Устройство 12-вольтовой никелево-железной батареи:

1—внешний вид; 2—деталь крепления борна и крышке; 3—эбонитовые палочки—сепаратор; 4, 6—эбонитовая шайба и кольцо для изоляции; 5—сепаратор; 7—утолщение; 8—бортик; 9—эбонитовая накладка; 10—боковое ребро; 11—эбонитовая накладка; 12—эбонитовая накладка; 13—эбонитовая накладка; 14—эбонитовая накладка; 15—эбонитовая накладка; 16—эбонитовая накладка; 17—эбонитовая накладка; 18—эбонитовая накладка; 19—эбонитовая накладка; 20—эбонитовая накладка; 21—эбонитовая накладка; 22—эбонитовая накладка; 23—эбонитовая накладка; 24—эбонитовая накладка.

освоен выпуск герметичных никелево-кадмиевых аккумуляторов, имеющих большие преимущества в эксплуатации и незаменимых для питания некоторых переносных установок (стр. 567).

Железные электроды теряют емкость при очень глубоких разрядах, поэтому в никелево-железных аккумуляторах всегда берут избыток железной активной массы для того, чтобы емкость аккумулятора ограничивалась положительным электродом. Это допустимо, так как железная активная масса значительно дешевле окисно-никелевой. В никелево-кадмиевых ламельных аккумуляторах емкость ограничивается отрицательным электродом. Кадмий брать в избытке не целесообразно, так как он дороже никеля.

В табл. 67 приведены характеристики некоторых щелочных аккумуляторов с ламельными электродами.

ТАБЛИЦА 67

Характеристика щелочных аккумуляторов

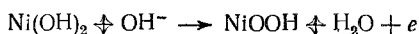
Тип аккумулятора	Габариты, мм			Вес, кг	Номинальная емкость, а-ч	Разряд 8-часовым режимом			Разряд одночасовым режимом		Заряд	
	толщина	высота	ширина			ток, а	напряжение в конце, в		ток, а	напряжение в конце, в	ток, а	продолжительность, часы
НКН-10	31	123	80	0,74	10	1,25	1		10	0,5	2,5	6
НКН-22	32	213	105	1,67	22	2,75	1		22	0,5	5,5	6
НКН-45	53	213	105	2,72	45	5,65	1		45	0,5	11,25	6
НКН-60	45	349	128	4,60	60	7,50	1		60	0,5	15	6
НКН-100	70	349	128	6,50	110	12,50	1		100	0,5	25	6
ЖН-22	32	213	105	1,48	22	2,75	1		22	0,5	5,5	6
ЖН-45	53	213	105	2,40	45	5,65	1		45	0,5	11,25	6
ЖН-60	45	349	128	4,07	60	7,50	1		60	0,5	15	6
ЖН-100	70	349	128	6,05	100	12,5	1		100	0,5	25	6
ТЖН-260	124	363	162	18	250	31,3	1		—	—	62,5	6
ТЖН-350	147	526	162	27	350	43,75	1		350	0,5	90	6
ТЖН-500	147	556	162	30	500	62,5	1		—	—	125	6

Примечание. НКН — накальный кадмиево-никелевый; ЖН — железо-никелевый; ТЖН — тяговый железо-никелевый (цифры указывают номинальную емкость).

§ 2. Процессы при заряде и разряде окисно-никелевого электрода

Окисно-никелевый электрод для щелочных аккумуляторов изготавливают из гидрата закиси никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в смеси с графитом. В аккумуляторе Эдисона токопроводящей добавкой вместо графита служат тонкие лепестки никеля. Произведение растворимости $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 10^{-14} г-мол/л, поэтому в растворах щелочи в равновесии с $\text{Ni}(\text{OH})_2$ могут находиться ионы Ni^{2+} в количестве не более 10^{-15} г-ион/л. При такой ничтожной концентрации Ni^{2+} процесс не может идти за счет окисления ионов Ni^{2+} , находящихся в растворе. Этому препятствует концентрационная поляризация. Заряд окисно-никелевого электрода протекает в твердой фазе.

Электросопротивление $\text{Ni}(\text{OH})_2$ очень велико ($\sim 10^9$), но соединения никеля, более богатые кислородом, проводят ток лучше. Эршлер предполагает следующий механизм заряда. Процесс начинается в месте плотного контакта зерна $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и токопроводящей добавки. При анодной поляризации ионы OH^- подходят к поверхности зерен $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и отнимают от них протон, превращаясь в воду:



Гидрат закиси никеля обогащается кислородом и становится электропроводным. NiOOH можно представить в виде соединения $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но нельзя рассматривать заряд окисно-никелевого электрода только как переход Ni^{2+} в Ni^{3+} , гидрат закиси никеля способен обогащаться кислородом непрерывно; в кристаллической решетке его постепенно часть ионов OH^- переходит в ионы O^{2-} , а Ni^{2+} в Ni^{3+} . Это можно рассматривать как образование твердого раствора NiOOH в $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Потенциал окисно-никелевого электрода становится тем более положительным, чем полнее заряжен электрод, т. е. чем больше обогащены кислородом окислы никеля. В отличие от потенциалов электродов свинцового аккумулятора потенциал окисно-никелевого электрода меняется в зависимости от полноты заряда даже при погружении в электролит с постоянным содержанием щелочи. Это изменение потенциала зависит от изменения активности твердой фазы (от изменения активности подвижного кислорода в твердой фазе). В течение продолжительного времени после прекращения заряда окисно-никелевые электроды выделяют кислород и потенциал их падает в результате отсутствия равновесия в системе.

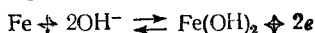
Ход заряда и разряда окисно-никелевого электрода зависит от соотношения скоростей отбора или подачи протонов к поверхности зерна и скорости их диффузии в глубь зерна. При заряде, если поверхность обогатится кислородом, а новые протоны не успеют подойти из глубины зерна, начинается разряд OH^- с выделением газообразного кислорода. Так как при заряде окислы, обогащенные кислородом, приобретают электропроводность и могут служить токоподводом, то процесс легче продвигается в глубь зерна. Заряд можно вести при высоких плотностях тока. При разряде, по мере обеднения поверхности зерна кислородом, если диффузия протонов в глубь зерна не будет поспевать за их подачей из раствора, произойдет резкий скачок потенциала (он становится более отрицательным), и разряд прекратится. При обеднении наружного слоя кислородом электропроводность его падает, и разряд может прекратиться из-за потери контакта между токоподводящими добавками (графит) и глубинными слоями зерен, еще богатыми кислородом. Поэтому при разряде допустимы плотности тока меньшие чем при заряде. Например, при увеличении плотности тока при заряде в 100 раз использование тока

снижается в 2 раза. При разряде аналогичный эффект происходит в случае увеличения плотности тока только в 10 раз. Роль контакта с токоподводящими добавками очень велика, поэтому, если окисно-никелевые электроды предназначены для работы при больших плотностях тока, процент добавок необходимо увеличивать. При применении в качестве токоподводящей добавки графита желательно, чтобы он был чешуйчатым и имел зерна мельче, чем у гидрата закиси никеля. Как вывод из происходящего нарушения контакта зерна с токоотводом следует возможность восстановления емкости, потерянной при глубоких разрядах, путем усиленного заряда. Рентгенографическое изучение окисно-никелевых активных масс показало, что при заряде происходит нарушение кристаллической решетки—рентгенограммы получают размытыми. По мере работы (старения) электродов происходит укрупнение кристаллов Ni(OH)_2 и уменьшается возможность нарушения структуры решетки. Емкость электродов при этом падает. Соединения типа NiOOH обладают в некоторой мере свойствами катионита, способного замещать водород на катионы. Сильнее всего идет поглощение лития, затем натрия и калия. Поглощение лития способствует образованию диспергированной подвижной структуры окислов никеля, их «старение» уменьшается. Срок службы электродов, работающих в электролите с добавкой LiOH , значительно увеличивается. «Старение» наиболее интенсивно проявляется при работе с чистым калиевым электролитом.

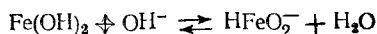
Окисно-никелевый электрод очень чувствителен к действию примесей. Кроме лития, полезными являются также добавки кобальта и бария, существенно повышающие емкость активных масс. Вредные примеси—железо, магний, кремний и алюминий. К чистоте всех материалов в производстве щелочных аккумуляторов приходится предъявлять требования более жесткие, чем в большинстве областей химической технологии.

§ 3. Процессы при заряде и разряде железного электрода

Суммарно процессы на отрицательном железном электроде могут быть выражены реакцией:



Нельзя, однако, представить себе при заряде прямой переход ионов Fe^{2+} в металлическое железо, так как в растворах щелочи концентрация Fe^{2+} 10^{-16} г-ион/л. В концентрированных растворах щелочи легко образуются комплексные анионы:

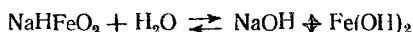


Концентрация HFeO_2^- достигает в 5 н. растворе NaOH 10^{-5} г-ион/л, что вполне достаточно для проведения электрохимического процесса.

При разряде железного электрода первичным процессом является, по-видимому, адсорбция, а затем разряд OH^- с образованием окислов железа. Если скорость растворения образующихся окислов железа будет больше, чем скорость их образования, то разряд будет протекать нормально и может быть представлен реакцией:



Если же на электроде успеет накопиться некоторое количество окислов, то разряд прекратится вследствие пассивации. Количество кислорода, необходимое для пассивации железного электрода, очень мало и не достигает даже одного мономолекулярного слоя. С ростом концентрации щелочи образование комплексного аниона облегчается, это позволяет проводить разряд более глубоко. При низкой температуре, наоборот, образование комплекса замедляется, электрод легко пассивируется. Этим объясняется плохая работа железного электрода на холоду. При увеличении плотности тока разряда скорость образования окисла увеличивается, а скорость комплексообразования остается без изменений. В результате пассивация усиливается, емкость электрода уменьшается. Например, при увеличении плотности тока в 30 раз емкость падает более чем в 5 раз. По мере накопления в растворе комплексного соединения железа, происходит гидролиз и выпадает $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



Выделение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ происходит не сплошным слоем и пассивации поверхности электрода не вызывает.

При заряде, по мере расходования комплексного аниона, его концентрация поддерживается за счет взаимодействия $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с ионами OH^- .

На отрицательном электроде в процессе заряда может происходить выделение как железа, так и водорода. Железо выделяется со значительным перенапряжением (0,23 в), а водород на железе, напротив, с малым перенапряжением. При потенциалах, устанавливающихся на электроде при заряде, расходы тока на выделение железа и водорода становятся соизмеримыми. Выход железа по току составляет около 70%.

Использование тока при заряде будет лучше, если процесс вести при большей концентрации ионов HFeO_2^- , т. е. в более концентрированных растворах щелочи. При снижении плотности тока перенапряжение для выделения водорода падает резко, чем для выделения железа, поэтому уменьшается и выход железа по току. Применять при заряде очень большие плотности тока также нельзя, так как у поверхности электрода раствор локально обеднеет ионами HFeO_2^- . Потенциал железного электрода в щелочи

на 45 мв отрицательней потенциала водородного электрода в том же растворе. Это является причиной непрерывного самопроизвольного растворения железного электрода в электролите. Перенапряжение для выделения водорода на железе, как уже сказано, невелико, поэтому скорость саморастворения железа получается заметной (~40% за месяц). Большой саморазряд и быстрая пассивация при низких температурах—основные недостатки железного электрода, препятствующие полной замене им более дорогого кадмиевого электрода. Железный электрод очень чувствителен к примесям. Активирующее действие оказывают окислы никеля, мышьяк, сурьма и сульфидная сера. (Никель облегчает зарядный процесс, а сера—разрядный.)

За границей в аккумуляторы Эдисона в железную активную массу вводят ртуть для уменьшения саморазряда, но это несколько снижает возможность использования аккумуляторов при отрицательных температурах. Вредными являются примеси марганца, алюминия и кальция.

§ 4. Процессы при заряде и разряде кадмиевого электрода

Процессы при заряде и разряде кадмиевого электрода аналогичны тем, которые имеют место для железного электрода. Существуют количественные различия, улучшающие работу кадмиевого электрода по сравнению с железным. Растворимость NaHCdO_2 выше, чем NaHFeO_2 (10^{-4} г-молей/л), для пассивации кадмия требуется в несколько раз больше кислорода, чем для пассивации железа. В результате кадмиевый электрод лучше железного работает при низких температурах. Перенапряжение для выделения Cd из раствора комплексной соли не очень велико (0,11 в), а перенапряжение для выделения водорода на кадмии весьма значительно, поэтому использование тока при заряде кадмиевого электрода лучше, чем при заряде железного, и достигает 85%. Наконец, поскольку потенциал кадмия на 20 мв положительнее потенциала водорода в щелочном растворе, Cd не может самопроизвольно растворяться в щелочи с выделением водорода. Саморазряд кадмиевого электрода очень мал и связан, главным образом, с окислением кадмиевой губки кислородом. Полезными добавками для кадмиевого электрода являются окислы никеля и некоторые органические поверхностно-активные вещества; вредное действие оказывают таллий, кальций, марганец и свинец. В большинстве ламельных аккумуляторов дороговизна кадмия заставляет применять его в смеси с железом. Кроме того, добавка железа препятствует «спеканию» (усадке) кадмиевой активной массы при длительной работе и является для нее «расширителем». Отношение кадмия к железу в смеси берут от 1 : 1 до 2,7 : 1.

Железо принимает участие в токообразующем процессе одновременно с кадмием. Стационарный потенциал железа в 5,2 н. растворе NaOH на 0,065 в отрицательней, чем у кадмия, но разряд железного электрода всегда происходит при некоторой пассивации, т. е. при несколько более положительном потенциале. Поэтому при разряде потенциалы кадмия и железа сближаются, и разряд обоих составляющих может протекать одновременно.

§ 5. Э. д. с. щелочных ламельных аккумуляторов

Э. д. с. щелочных никелево-железного и никелево-кадмиевого аккумуляторов мало меняется при изменениях концентрации щелочи в электролите.

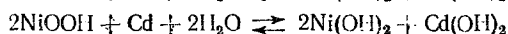
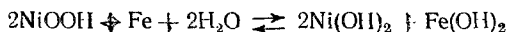
Изменение э. д. с. при работе аккумуляторов, в первую очередь, зависит от изменения активности положительной активной массы. Однако поскольку этот процесс не связан с определенным фазовым переходом одного соединения никеля в другое,* а происходит непрерывно по мере изменения содержания кислорода в окислах никеля, то термохимическим путем нельзя строго определить теплоту реакции заряда и разряда щелочных аккумуляторов.

Точный термодинамический расчет э. д. с. щелочных аккумуляторов поэтому произвести не удастся. Нет данных также для расчетов э. д. с. по отдельным электродным потенциалам. Свежезаряженный никелево-железный аккумулятор имеет э. д. с. около 1,48 в, через некоторое время после заряда по мере выделения кислорода э. д. с. падает до 1,35 в. Никелево-кадмиевые аккумуляторы сразу после заряда имеют э.д.с. около 1,44 в и после хранения 1,35 в. При разряде эта величина снижается в зависимости от степени разряда. Температурный коэффициент э. д. с. приближенно можно принять равным 0,0003 *в/градус*.

§ 6. Ход разряда и заряда щелочных ламельных аккумуляторов в зависимости от температуры и плотности тока

При разряде свинцовых аккумуляторов с увеличением плотности тока емкость уменьшается. При разряде щелочных ламельных аккумуляторов увеличение плотности тока мало сказывается.

* Для общей характеристики могут быть приведены уравнения реакций, протекающих в щелочных аккумуляторах



но эти реакции не могут считаться точным выражением процессов, происходящих в действительности.

ся на емкости, но зато резко снижается конечное (и среднее) напряжение разряда.

Кривые на рис. 249 и 250 иллюстрируют ход заряда и разряда никелево-кадмиевых и никелево-железных аккумуляторов при разных режимах разряда. Для наиболее распространенной кон-

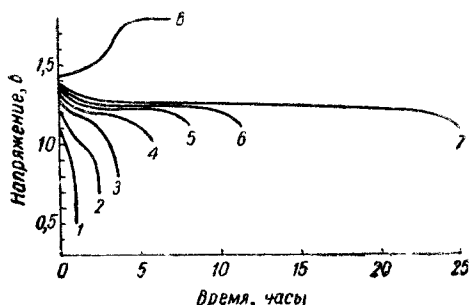


Рис. 249. Зависимость напряжения от продолжительности заряда и разряда никелево-кадмиевых аккумуляторов при 20°:

1—разряд одночасовым режимом; 2—разряд 2-часовым режимом; 3—разряд 3-часовым режимом; 4—разряд 5-часовым режимом; 5—разряд 8-часовым режимом; 6—разряд 10-часовым режимом; 7—разряд 20-часовым режимом; 8—заряд током, численно равным $1/4$ номинальной емкости в а-ч.

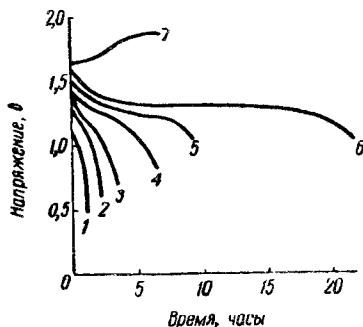


Рис. 250. Зависимость напряжения от продолжительности заряда и разряда никелево-железных аккумуляторов при 20°:

1—разряд одночасовым режимом; 2—разряд 2-часовым режимом; 3—разряд 3-часовым режимом; 4—разряд 5-часовым режимом; 5—разряд 8-часовым режимом; 6—разряд 20-часовым режимом; 7—заряд током, численно равным $1/4$ номинальной емкости в а-ч.

струкции ламельных аккумуляторов можно приблизительно указать плотности тока, соответствующие различным режимам разряда:

	в а·дм ²	Напряжение в конце разряда, в
Нормальный заряд 6-часовым режимом	~0,77	—
Разряд 8-часовым режимом	~0,38	1,0
» 5-часовым »	~0,6	—
» 2-часовым »	~1,5	—
» одночасовым »	~3	0,5

Зависимость емкости щелочных аккумуляторов от температуры показана на рис. 251. Никелево-железные аккумуляторы при температурах ниже -20° почти совсем не заряжаются, ток заряда тратится главным образом на разложение воды. Никелево-кадмиевые аккумуляторы удается зарядить даже при -30° . Зарядное напряжение при этом растет и достигает 1,95—1,98 в. При нормальных условиях эксплуатации (заряд 6-часовым режимом, разряд 8-часовым режимом до 1 в при температуре $+20$ — 35°) аккумуляторы должны иметь следующие коэффициенты полезного использования (отдачу) тока и энергии (табл. 68):

Напряжение при разряде щелочных ламельных аккумуляторов значительно больше отличается от э. д. с., чем это имеет место у свинцовых аккумуляторов. Особенно резкое падение напряжения наблюдается при разрядах короткими режимами, что, в частности, зависит от высокого внутреннего сопротивления ла-

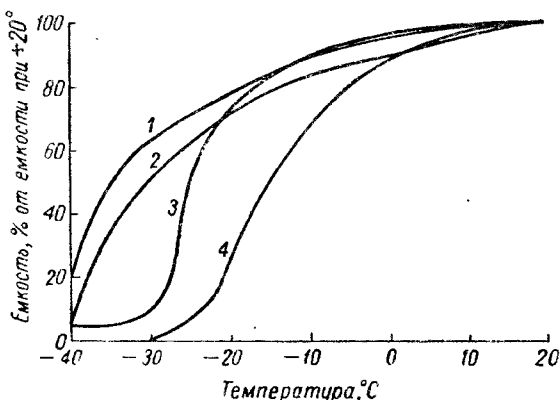


Рис. 251. Зависимость емкости щелочных ламельных аккумуляторов от температуры (за 100% принята емкость при 20°; разряды 8-часовым режимом до 1 в: 1—заряд никель-кадмиевых аккумуляторов при +20°, разряд при данной температуре; 2—заряд и разряд никель-кадмиевых аккумуляторов при данной температуре; 3—заряд никель-железных аккумуляторов при 20°, разряд при данной температуре; 4—заряд и разряд никель-железных аккумуляторов при данной температуре.

мельных аккумуляторов. Последнее объясняется, во-первых, большим сопротивлением при прохождении электрического тока через маленькие отверстия в стенках ламелей и, во-вторых, значительным расстоянием между пластинами. Увеличить количество отверстий в ламелях нельзя, так как это ослабляет механическую прочность пластин. Нецелесообразно также расширять отверстия—от этого усиливается вымывание активной массы из ламелей. Расстояние между пластинами нельзя сделать очень малым, так как в процессе работы положительная активная масса всегда разбухает, толщина ламелей увеличивается, от чего могут образоваться короткие замыкания.

ТАБЛИЦА 68

Коэффициенты полезного использования тока и энергии

Тип аккумулятора	Отдача по емкости не менее, %	Отдача по энергии не менее, %
Никель-кадмиевые . .	66,6	50
Никель-железные . .	66,6	47

§ 7. Электролит для щелочных ламельных аккумуляторов

Состав электролитов для щелочных ламельных аккумуляторов зависит от температур, при которых они эксплуатируются:

При $-25 \div -40^\circ$	раствор КОН плотностью	1,27 г/см ³
» $-15 \div -25^\circ$	» КОН »	1,25 »
» $-15 \div 35^\circ$	» КОН »	1,19—1,21 г/см ³
	с добавкой 10—15 г/л LiOH	
» $15 \div 35^\circ$	раствор NaOH плотностью	1,18—1,20 г/см ³
	с добавкой 5 г/л LiOH	
» $40 \div 60^\circ$	раствор NaOH плотностью	1,17—1,19 г/см ³
	с добавкой 10—15 г/л LiOH	

При выборе состава электролита исходят из того, что растворы КОН замерзают при значительно более низких температурах, чем растворы NaOH (рис. 252). С другой стороны, применять рас-

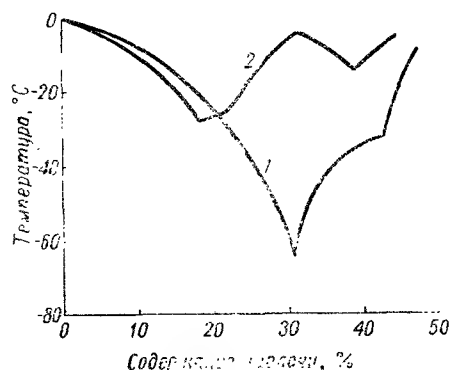


Рис. 252. Зависимость температуры замерзания растворов от содержания щелочи: 1—KOH; 2—NaOH.

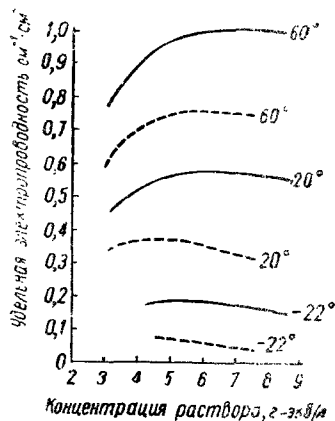


Рис. 253. Зависимость удельной электропроводности растворов KOH и NaOH от концентрации при различных температурах: — — — раствор KOH; — — — раствор NaOH.

творы КОН при более высоких температурах нельзя, так как в этом случае укрупняется структура окисно-никелевой активной массы, и срок службы аккумуляторов сокращается. Добавка LiOH несколько удлиняет срок службы (стр. 546). Если известно, что аккумуляторы не будут работать при отрицательных температурах, выгоднее работать с электролитом, содержащим едкий натр с добавкой небольшого количества LiOH. При температурах выше $35\text{--}40^\circ$ применение растворов КОН даже с добавкой LiOH сокращает срок службы аккумуляторов. Применять добавку LiOH при температуре ниже -15° невыгодно, так как емкость аккумуляторов будет ниже, чем при работе с чистыми растворами КОН.

Это связано с тем, что электропроводность LiOH меньше, чем KOH . По этой причине сильно повышать содержание LiOH в электролите не рекомендуется. При большой концентрации лития в растворе он, кроме того, может образовать с окисно-никелевой активной массой электрохимически инертное соединение LiNiO_2 , отчего емкость электрода падает. На рис. 253 приведена зависимость удельной электропроводности растворов KOH и NaOH от концентрации. Концентрация применяемых электролитов несколько меньше, чем соответствует максимальной электропроводности. Повышать ее нецелесообразно, так как это снижает срок службы аккумуляторов. Щелочные электролиты постоянно поглощают углекислый газ из воздуха и переходят в карбонаты. Электропроводность электролита при этом падает, а емкость аккумуляторов уменьшается. Отрицательные электроды перестают принимать заряд. Для защиты от соприкосновения электролита с воздухом аккумуляторы снабжают клапанными пробками и, иногда, на поверхность электролита наливают тонкий слой вазелинового масла. По мере карбонизации электролит приходится заменять. Содержание карбонатов в электролите допускается не более 50 г/л.

§ 8. Основные характеристики щелочных ламельных аккумуляторов

В табл. 69 приведены удельные мощности и энергии тягового никелево-железного аккумулятора ТЖН-350 и накального никелево-кадмиевого аккумулятора НКН-100.

Удельные характеристики ламельных щелочных аккумуляторов в большинстве случаев хуже, чем у свинцовых аккумуляторов, но отличаются от них не очень сильно. Лучшие результаты получаются при применении пластин с тонкими ламелями. Следует отметить, что щелочные аккумуляторы, как более новые, представляют более широкие возможности для дальнейшего улучшения показателей чем свинцовые батареи:

ТАБЛИЦА 69

Удельные характеристики щелочных ламельных аккумуляторов

Наименование	Удельная мощность		Удельная энергия	
	вт/кг	вт/дм ³	вт·ч/кг	вт·ч/дм ³
Разряд 1-часовым режимом				
НКН-100	13,1	28,7	13,1	28,7
ТЖН-350	10,5	26,9	10,5	26,9
Разряд 10-часовым режимом				
НКН-100	1,85	4,05	18,5	40,5
ТЖН-350	1,4	3,6	14	36

Степень использования никеля, кадмия и железа в щелочных аккумуляторах меньше зависит от условий разряда, чем использование свинца в кислотных аккумуляторах. В активные массы щелочных аккумуляторов никеля (считая на металл) закладывается от 3,85 до 5,1 г на 1 а-ч номинальной емкости. Это дает коэффициент использования никеля порядка 42—57%. Кадмия на 1 а-ч расходуется от 2,8 до 3,5 г; коэффициент использования кадмия колеблется от 60 до 75%. Железо, как материал более дешевый, обычно закладывается в аккумулятор с большим избытком.

§ 9. Уход за щелочными ламельными аккумуляторами

Уход за ламельными аккумуляторами в основном состоит в следующем:

1. Поддержание чистоты.
2. Проведение нормальных зарядов.
3. Периодическое проведение усиленных зарядов.

Усиленные заряды производят через 10—12 циклов работы аккумуляторов (но не реже 1 раза в месяц). Никелево-железные аккумуляторы заряжают 12 час. током нормального 6 часового заряда. Никелево-кадмиевые аккумуляторы заряжают 6 час. током нормального заряда и еще 6 час. током, сниженным вдвое.

4. Регулярная доливка воды по мере ее расходования.
5. Смена электролита при его карбонизации (но не реже 1 раза в год).
6. Замена электролита при изменении температурных условий эксплуатации.

При проведении зарядов необходимо следить, чтобы температура не поднялась выше допустимой при данном электролите. Хранение щелочных ламельных аккумуляторов следует проводить в разряженном состоянии при температурах от 15 до 25°. Длительно хранить аккумуляторы лучше без электролита; для этого их разряжают током 8-часового режима, электролит выливают и сосуды закрывают пробками. Промывать водой аккумуляторы нельзя.

Иногда в эксплуатации аккумуляторы преждевременно теряют емкость в результате нарушений нормального режима работы (электролит, не соответствующий температуре эксплуатации; глубокие разряды и т. д.). Емкость таких аккумуляторов можно восстановить, заменив в них электролит на составной (с LiOH) и проведя соответствующие «лечебные» заряды.

Глава XLV

ПРОИЗВОДСТВО ЩЕЛОЧНЫХ ЛАМЕЛЬНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

§ 1. Производство окисно-никелевой активной массы

Схема производства окисно-никелевой активной массы приведена на рис. 254. Раствор сульфата никеля плотностью 1,17—1,18 г/см³ (при 15°) постепенно приливают к раствору едкого натра плотностью 1,29—1,30 г/см³ (при 15°). Растворы предварительно подогревают до 45—50°. В конце реакции NaOH должен остаться в избытке в количестве 6—9 г/л. Полученную суспензию Ni(OH)₂ подогревают до 60—70°, фильтруют на фильтрпрессах под давлением 10 атм и отмывают от иона SO₄²⁻. На фильтрах проводить промывку нецелесообразно, так как осадок фильтруется с боль-

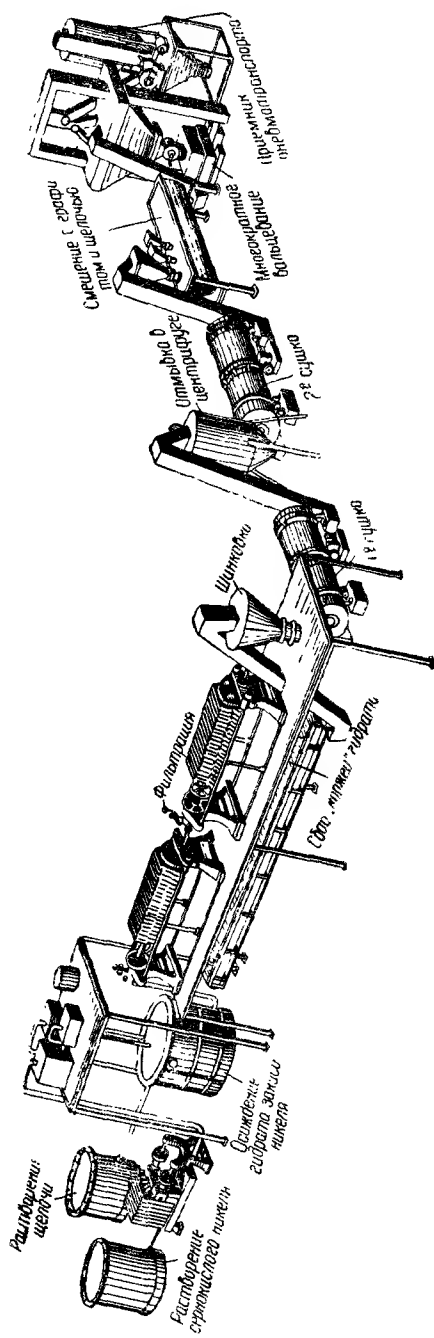


Рис. 254. Схема поточной линии изготовления окисно-никелевой активной массы.

шим трудом. Осадок, отжатый на фильтрирессах до содержания влаги не более 60 %, снимают с них в виде «коржей» толщиной 20—30 мм и дробят на мелкие куски. Дробленый осадок сушат во вращающихся печах или полочных сушилках при 90—140° до содержания влаги 30 % и затем подвергают отмывке в центрифуге. Сухой дробленый $\text{Ni}(\text{OH})_2$ хорошо отмывается и сохраняет при этом свою форму. Такой $\text{Ni}(\text{OH})_2$ легче отмыть от SO_4^{2-} . После промывки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сушат вторично до содержания в нем влаги 6,5 %. Затем дробят в мельницах так, чтобы основная масса частиц проходила через сито с ячейками размером 355 мк и задерживалась на сите с ячейками в 63 мк. Дробленый $\text{Ni}(\text{OH})_2$ смешивают с графитом (25 кг на 100 кг $\text{Ni}(\text{OH})_2$), с $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и, в случае необходимости, с другими добавками (стр. 546).

Дробление и смешение могут быть совмещены в одном аппарате типа шнекового смесителя. В процессе смешения к активной массе добавляют раствор NaOH плотностью 1,10 г/см³ в количестве до 4 л на 100 кг сухой смеси. Добавка щелочи улучшает брикетируемость массы при последующем изготовлении ламелей.

Готовую массу в некоторых случаях вальцуют для того, чтобы улучшить контакт между частицами $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и графитом. Многократное вальцевание (до 20 проходов через вальцы) значительно улучшает коэффициент использования никеля, но так дробит массу, что она начинает проходить через отверстия в ламелях. Это настолько сокращает срок службы, что для ламельных аккумуляторов приходится ограничиваться однократным пропусканием массы через вальцы. Многократное вальцевание применяют при изготовлении прессованных аккумуляторов (стр. 567).

Готовую массу собирают в сборник для передачи на дальнейшие операции. Транспортировка ее может быть осуществлена пневматически по трубам, шнеками и другими путями. Готовая положительная активная масса должна иметь следующий состав:

	в %
Никель	45—48
Графит	18—20
Барий (по отношению к никелю)	1,7—2,3
Железо » » »	не более 0,65
Магний » » »	не более 0,11

Навеска массы в 7,5 г должна отдавать емкость 0,90—0,95 а-ч.

§ 2. Производство железной активной массы

Технология производства железной активной массы имеет ряд вариантов, отличающихся по исходному сырью, способам его очистки и восстановления. Раньше основным сырьем служил сульфат железа. Для очистки его подвергали двухкратной перекри-

сталлизации, а затем прокаливали во вращающейся печи при 700—800°. Сульфат железа при этом превращался в окись железа:



Окись железа промывали водой для удаления оставшихся растворимых примесей (главным образом MnSO_4), сушили и направляли на восстановление. Выделение SO_2 и SO_3 осложняет ведение процесса. Окись железа при этом получается очень дорогой, но дает хорошие активные массы.

В последнее время удалось разработать технологию получения железных активных масс непосредственно из Криворожских железных мармитовых руд, отличающихся высокой чистотой. Руда, которую используют для приготовления активной массы, должна содержать (в %):

Железа	64—67				
Кремния	не более 1,5	(по отношению к железу)			
Алюминия	» » 0,5	»	«	»	
Кальция	» » 0,03	»	»	»	
Марганца	» » 0,04	»	»	»	
Титана	» » 0,03	»	»	»	

Для удаления примесей руду подвергают обогащению гравитационным способом, флотацией или химическим путем. Для гравитационного обогащения руду измельчают и дважды обрабатывают в токе воды на вибрационных столах. Более легкие частицы примесей отделяются от окиси железа и поступают в отвал. Концентрат (обогащенная руда) дополнительно дробится, обезвоживается на нутч-филтре и сушится. Концентрат должен содержать железа не менее 69%, кремния не более 0,7% (по отношению к железу), алюминия не более 0,08%, влаги не более 1% и иметь удельную поверхность не менее $900 \text{ см}^2/\text{г}$. При гравитационном обогащении расходуется очень много воды, хорошие результаты оно дает только в том случае, если исходная руда богата железом. При использовании бедных руд (64—65% Fe) получается малый выход концентрата (30—35%).

Флотационный метод обогащения является наиболее перспективным, так как дает хороший выход продукта и осуществляется в простой аппаратуре при относительно малом числе операций. Руду измельчают и обрабатывают во флотационной машине, продувая воздух через пульпу в присутствии крахмала, соды, соснового масла и флотационного реагента. Примеси собираются в пену, а обогащенная руда оседает на дно. Концентрат обезвоживают и сушат (рис. 255). В химическом способе обогащение совмещается с операцией восстановления руды. Просушенную и просеянную руду смешивают с восстановителем (стр. 559) и 2—4% NaOH, взятого в виде раствора плотностью 1,5—1,6 г/см^3 . Смесь засыпают в железные лодочки (по 6,5 кг в каждую) и направляют на восстановление в стационарную трубчатую электрическую печь.

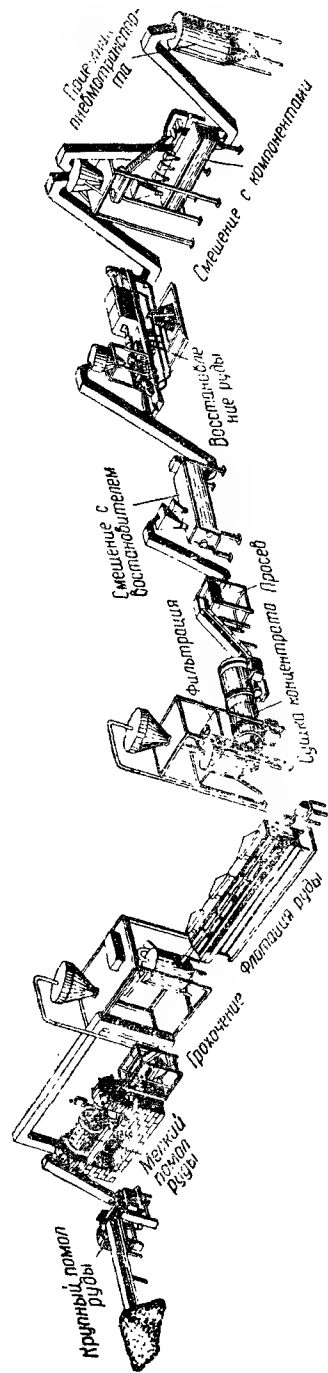


Рис. 255 Схема поточной линии изготовления активной массы на основе флотационного метода обогащения руды.

После восстановления в течение 7—10 час. при 650—700° лодочки извлекают и восстановленную руду отмывают от щелочи теплой водой. Затем промытый продукт обрабатывают в течение 2—6 час. раствором, содержащим 50 г/л серной кислоты, снова промывают и сушат. Недостатком этого способа обогащения является то, что руда, смоченная раствором щелочи, слеживается, и это затрудняет механическую загрузку вращающихся печей. Такую руду приходится восстанавливать в малопроизводительных трубчатых печах с ручной загрузкой в лодочки.

Восстановление обогащенной руды может производиться водородом, метаном, металлическим железным порошком, сажей. Более распространено восстановление железным порошком, так как этот процесс безопаснее, чем восстановление газом, и проходит при более низкой температуре, чем, например, восстановление сажей. Механизм восстановления окиси железа железным порошком заключается в том, что железо реагирует с влагой, вносимой в печь с рудой:



Выделяющийся водород восстанавливает окись железа до Fe_3O_4 :



В зависимости от температуры и состава восстановителя Fe_2O_3 можно восстановить до Fe_3O_4 , FeO или Fe . Процесс регулируется так, чтобы основным продуктом восстановления явилась магнитная окись железа Fe_3O_4 , так как в этом случае получают лучшие активные массы. Fe_3O_4 хорошо проводит электрический ток и легко электрохимически восстанавливается до металла при формировке аккумуляторов.

Обогащенную руду смешивают с металлическим железным порошком, взятым в количестве от 8 до 17% к весу смеси. Если восстановление не связано с обогащением и происходит без NaOH , то температуру в печи поддерживают 630—650°. Восстановление проводят во вращающихся трубчатых печах с механической загрузкой. Печи обогреваются электричеством и непосредственно связаны с холодильниками, в которых руда охлаждается перед выгрузкой.

Железные активные массы готовят в большинстве случаев из смеси восстановленной руды и «сульфатной» окиси железа. «Сульфатную» окись железа добавляют для улучшения брикетирования в процессе прессования при производстве ламелей. Так, например, изготавливают активную массу следующего состава (в кг):

Восстановленной «сульфатной» окиси железа	25
Восстановленной железной руды	100
Сульфида железа	0,38
Графита	2,5
NiSO_4	0,65

Смесь перемешивают в мешалках, просеивают и отправляют на производство ламелей.

Ламель длиной 72 мм с содержанием 10 г активной массы должна иметь емкость не менее 1,25 а-ч.

§ 3. Производство кадмиевой активной массы

Кадмиевую и кадмиево-железную активные массы готовят из окиси кадмия высокой степени чистоты. Чистую окись кадмия получают путем возгонки и окисления воздухом паров металлического кадмия. Затем к окиси кадмия добавляют частично восстановленную окись железа (Fe_2O_4) для экономии кадмия и предохранения кадмиевой активной массы от усадки (стр. 548). Соотношение кадмия и железа для большинства типов аккумуляторов берут приблизительно 1 : 1. Для аккумуляторов, работающих в более жестких условиях, применяются массы с соотношением 2,7 : 1.

Для улучшения работы кадмиевой активной массы к ней добавляют соляровое масло, которое хорошо адсорбируется массой. На 100 кг Cd берут 118 кг Fe_2O_4 * и 6,5 кг солярового масла. Смесь перемешивают около 2 час. и отправляют на производство ламелей.

§ 4. Производство ламельных пластин и сборка аккумуляторов

Производство ламельных пластин и деталей аккумуляторов, а также их сборка, состоит из ряда механических операций, выполняемых в основном на полуавтоматических и автоматических станках.

Для изготовления ламелей стальную ленту толщиной 0,1 мм перфорируют; отверстия размером $0,35 \times 0,18$ мм пробивают в таком количестве, чтобы их площадь составляла 12—18% от площади ленты. Перфорированную ленту, из которой делают ламели для положительных пластин, никелируют. На машине для изготовления ламелей (рис. 256) перфорированная лента с рулона 1 проходит между профилирующими роликами 2, которые загибают ее в виде желобка (профиль А). В желобок непрерывно из бункеров 3 поступает активная масса. Проходя между роликами 4, масса брикетруется. Желобок с массой накрывается второй перфорированной лентой, поступающей с рулона 5. При проходе между роликами 6 и 7 края лент загибаются в замок (профиль Б и В) и образуют ламель.

Выходящую из машины ламель нарезают на отрезки в несколько метров длиной. Несколько отрезков ламелей складывают так.

* Используют частично восстановленную окись железа, состав которой приблизительно отвечает формуле Fe_2O_4 .

чтобы загнутые края зацепились один за другой и в таком виде их направляют между гофрировочными вальцами (рис. 246). После обжима и гофрировки ламели получаются прочно скрепленными друг с другом в «ремень». При выходе из вальцев ламельную заготовку («ремень») режут на куски, соответственно ширине будущей пластины. Высота пластины зависит от того, сколько ламелей скреплено между собой в «ремень». С боков по месту отреза на заготовку надевают два ребра из согнутой в скобу стальной ленты толщиной 0,5 мм. В пазы ребер вставляют контактную планку (рис. 248). Собранный пластину прессуют. При прессовании ребра концы ламелей зажимают для того, чтобы не выпала активная масса. Кроме того, ребра являются токоподводом от контактной планки к ламелям. Схема производства пластин пред-

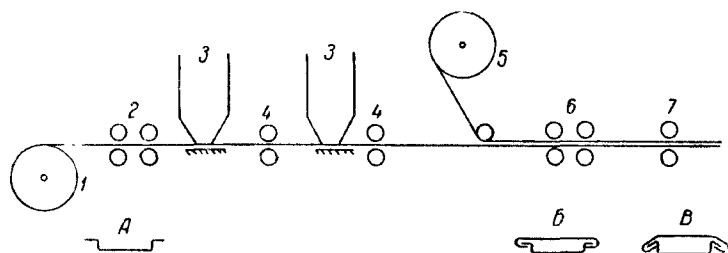


Рис. 256. Схема изготовления ламелей щелочных аккумуляторов на бункерной машине роликового брикетирования:
1 и 5 — нижний и верхний рулоны перфорированной ленты; 2, 6 и 7 — профилирующие ролики; 3 — бункер с активной массой; 4 — брикетирующий ролик.

ставлена на рис. 257. Для улучшения контакта ребра после прессования приваривают точечной сваркой к контактной планке.

Блоки из пластин собирают двумя способами. Для малых аккумуляторов отростки контактных планок приваривают газовым пламенем к стальному мостику со стальным токоподводящим штырем. У больших никелево-железных аккумуляторов пластины каждого знака заряда соединяются в блок шпилькой с гайкой. Шпилька проходит в отверстия в ушках контактных планок. Для сохранения расстояния между пластинами на шпильку после каждой контактной планки надевают стальное кольцо. Вместо одного из колец на шпильку надевают стальной токоподвод — борн, имеющий плоскую головку с отверстием. Между пластинами вставляют сепараторы. Собранные блоки помещают в сосуд, при этом токоподводы с надетыми изоляционными прокладками проходят через отверстия в крышке. У тяговых аккумуляторов пластины изолированы от контакта с корпусом винипластовыми прокладками. У некоторых аккумуляторов малых типов наоборот — пластины одного знака заряда находятся в контакте с корпусом, который служит токоподводом. Сборку в сосудах чаще производят со сто-

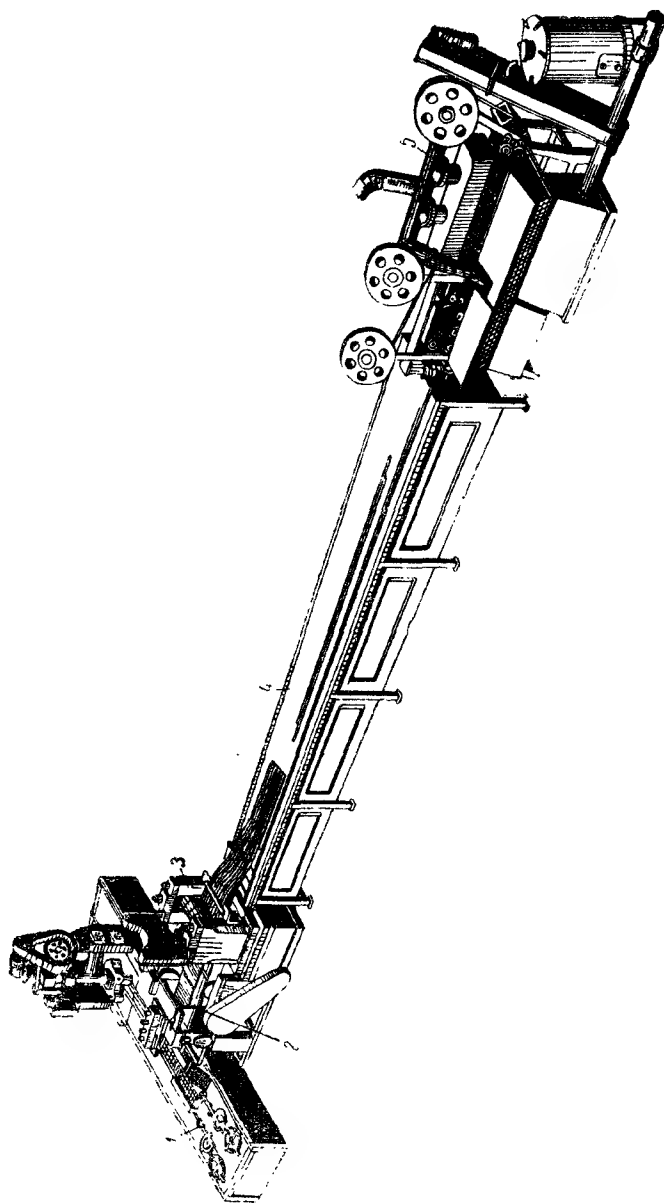


Рис. 257. Схема поточной линии изготовления электродов щелочных аккумуляторов:

1—автомат для сборки пластин; 2—«летающее» ножницы; 3—гофрировочные валцы; 4—стол комплектации ламелей в ремешь; 5—бункерная машина роликового бракетирования.

роны дна, которое после сборки приваривают газовым пламенем. Аккумуляторы проверяют на герметичность и отправляют на формирование.

§ 5. Формирование аккумуляторов

При формировании никелево-железные аккумуляторы получают один заряд и разряд (цикл). Никелево-кадмиевые аккумуляторы проходят два, а некоторые типы и три таких цикла.

Никелево-железные аккумуляторы для формирования заполняют раствором NaOH плотностью $1,18-1,21 \text{ г/см}^3$ с добавкой 4 г/л LiOH . После заливки электролита аккумуляторам дают постоять без включения тока в течение 1 часа, а затем подключают их к источнику тока и начинают формирование. Ток и продолжительность заряда и разряда приведены в табл. 70. В конце разряда аккумуляторы должны иметь напряжение не ниже $1,1 \text{ в}$, в противном случае им приходится давать еще один заряд и один разряд. После формирования из аккумуляторов выливают электролит, моют их снаружи и отправляют на окраску. Внутри мыть аккумулятор водой нельзя, так как щелочь, пропитывающая пластины, предохраняет их от коррозии при хранении.

Никелево-кадмиевые аккумуляторы заполняют раствором KOH плотностью $1,18-1,21 \text{ г/см}^3$. Пропитка продолжается также 1 час. Условия формирования даны в табл. 70. После первого цикла электролит выливают и заливают раствор KOH плотностью $1,18-1,21 \text{ г/см}^3$, содержащий 15 г/л LiOH . Дальнейшие операции выполняются так же, как для никелево-железных аккумуляторов.

Электролит, вылитый из аккумуляторов, после корректировки содержания щелочи используют повторно. Если содержание карбонатов в электролите превысит 25 г/л , его регенерируют при помощи Ba(OH)_2 . Промывку, сушку и окраску аккумуляторов на ряде заводов произ-

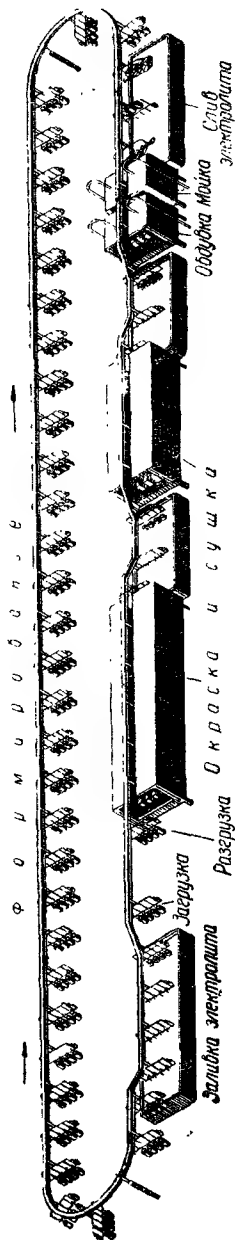


Рис. 258. Схема конвейера для формирования и окраски щелочных аккумуляторов.

водят на механизированных копвейсах. Аккумуляторы, закрытые пробками, проходят через душевую установку, сушильную камеру, окунаются в бак с лаком и сушатся под тягой. Разрабатываются установки для механизированного заполнения аккумуляторов электролитом и выливания его после формирования (рис. 258).

ТАБЛИЦА 70

Режим формирования щелочных ламельных аккумуляторов

Тип аккумулятора	I цикл				II цикл			
	заряд		разряд		заряд		разряд	
	ток, а	продолжительность, часы	ток, а	продолжительность, часы	ток, а	продолжительность, часы	ток, а	продолжительность, часы
ЖН-60	15	9	8	4	—	—	—	—
НКН-60	15	7	8	2	15	9	8	4
ЖН-100	25	9	12,5	4	—	—	—	—
НКН-100	25	7	13	2	25	9	13	4
ТЖН-350	90	12	70	4	—	—	—	—

Глава XLVI

БЕЗЛАМЕЛЬНЫЕ И ГЕРМЕТИЧНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

§ 1. Производство безламельных аккумуляторов и их свойства

Известно, что ламельные щелочные аккумуляторы имеют высокое внутреннее сопротивление, препятствующее их применению для разрядов высокими плотностями тока. Лучшие результаты дают аккумуляторы с пористыми пластинами, полученными металло-керамическим путем. Эти пластины изготавливают следующим образом: из стальной ленты толщиной 0,2—0,4 мм штампом вырубает решетку требуемого размера (рис. 259). Решетку никелируют. В матрицу пресс-формы закладывают решетку и засыпают массу, состоящую из 62% мелкодисперсного порошка никеля и 38% карбоната аммония. Предварительно массу просушивают, тщательно перемешивают и растирают. Применяют никелевый порошок с удельным объемом 0,36—0,48 см³/г, полученный путем разложения карбонила никеля Ni(CO)₄.

Для придания прочности заготовке массу прессуют под давлением 0,8—1 т/см². Отпрессованные пластины на 12 час. помещают в электрическую печь для спекания в атмосфере водорода. Температуру в печи поддерживают около 850—950°; в этих условиях частицы никеля спекаются между собой, образуя прочный скелет. Никель плавится при 1452°, поэтому при спекании еще не

происходит слишком сильной усадки и пористость его сохраняется. Спекание облегчается тем, что благодаря атмосфере водорода поверхность частиц получается свежевосстановленной. Карбонат аммония при 58° разлагается на NH_3 и CO_2 , поэтому он улетучивается из пластины в самом начале нагрева. Карбонат аммония добавляют для того, чтобы обеспечить пористость, сохраняя расстояние между частицами при прессовании. Спеченные основы имеют объемную пористость 70—85% и толщину 1—2 мм. Основы поступают на пропитку для заполнения пор активной массой. Пропитку основ для положительных пластин производят в горячем растворе нитрата никеля, а для отрицательных—в растворе хлорида кадмия. Растворы применяют близкие к насыщенным. После заполнения пор раствором, основы в течение 0,5—1 часа подсушивают на воздухе и погружают на 2 часа в горячий раствор КОН плотностью 1,19—1,21 г/см³, затем промывают до полного удаления щелочи и сушат при 70—110°. Операцию пропитки повторяют 2—3 раза, пока в порах не осядет достаточное количество $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Основы после пропитки необходимо тщательно промывать, так как положительные пластины могут занести в аккумулятор азотнокислые соли, способствующие саморазряду.

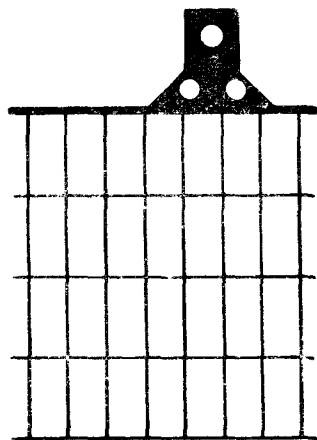


Рис. 259. Решетка для металло-керамической безламельной пластины.

Основы с активными массами в порах направляют на формирование. Положительные и отрицательные электроды формируют раздельно с никелевыми вспомогательными пластинами в растворе КОН плотностью 1,19—1,21 г/см³ при 15—30° с выдержкой без тока 2 часа. Заряд при плотности тока 0,5 а/дм² длится 18 час. Разряд при этой же плотности тока производится в течение 4—6 час. (в зависимости от толщины электродов). Пластины считаются качественными, если в конце разряда потенциал по отношению к стандартному водородному электроду у положительных пластин будет не менее +0,28 в, а у отрицательных—не менее —0,52 в. Потенциалы пластин в щелочных аккумуляторах обычно измеряют при помощи вспомогательного цинкового электрода, погруженного в электролит над пластинами. В этом случае потенциал положительных пластин в конце формiroвочного разряда должен быть не менее 1,5 в и отрицательных—не более 0,7 в. Формированные пластины тщательно промывают и сушат. Отрицательные пластины для стабилизации кадмиевой активной массы пропитывают соляровым маслом. Для этого их на сутки погружают в

10% раствор солярового масла в бензине (или бензоле), а затем 2 часа обдувают воздухом для удаления паров бензина. Сухие формованные пластины поступают на сборку аккумуляторов.

Пластины с пористой основой, изготовленной металло-керамическим способом, имеют следующие достоинства:

1. Высокая пористость основ обеспечивает хороший контакт активной массы с электролитом. В ламельных пластинах только незначительная часть поверхности открыта для прохождения тока; в металло-керамических пластинах открытая поверхность пор в несколько раз больше.

2. Активные массы осаждаются на разветвленной поверхности металла внутри пор. Контакт активных масс с токоподводом получается значительно лучший, чем у масс с добавкой графита (стр. 546).

3. Положительные пластины с пористой основой не разбухают при работе так, как ламельные пластины. Это позволяет сблизить пластины в аккумуляторах.

Перечисленные свойства металло-керамических пластин позволяют изготавливать аккумуляторы, пригодные для разрядов с высокими плотностями тока, хорошо работающие при отрицательных температурах и имеющие удельные характеристики, в 1,5—2 раза лучшие, чем у ламельных аккумуляторов.

Однако при изготовлении металло-керамических пластин никель расходуется не только для получения положительной активной массы, но и для получения основ. В ламельных аккумуляторах требуется никеля 4—5 г/а-ч, а в аккумуляторах с металло-керамическими пластинами около 18—24 г/а-ч. Представляет интерес создать пластины, не уступающие по качеству металло-керамическим, но не требующие никеля для основы. Отрицательные пластины удается получить более или менее удовлетворительные. Их готовят следующими способами:

1-ый способ. Окись железа восстанавливают водородом или сажей, частично до губчатого металла. Содержание металлического железа в такой массе доводят приблизительно до 50%. Степень восстановления массы регулируется температурой и продолжительностью ее нахождения в печи. Смесь окислов и металла охлаждается в восстановительной атмосфере, после чего удовлетворительно сохраняется на воздухе без значительного окисления. Губку прессуют под давлением 400 кг/см^2 и из нее получают прочную пластину.

При работе в аккумуляторах пластины из прессованной железной массы становятся еще более прочными. Однако внедрению пластин из массы, содержащей губчатое железо, препятствует опасность работы с водородом в печах и необходимость применять специальную жаростойкую аппаратуру, если восстановление проводить сажей. При получении железной губки температуру в печи

в случае восстановления водородом поддерживают около 600° , в случае восстановления сажей—около 800° .

2-ой способ. Окись кадмия смешивают с медным порошком игольчатой структуры и прессуют под давлением 800 кг/см^2 . Медь обеспечивает хороший подвод тока к кадмиевой массе и главное придает массе способность хорошо брикетироваться. Медно-кадмиевые пластины сохраняют прочность при работе в аккумуляторах. Технология получения таких пластин проще, чем металло-керамических, но степень использования кадмия в них низкая. Расход кадмия на 1 а-ч в несколько раз больше, чем в ламельных аккумуляторах.

3-й способ. Железную и кадмиевую активные массы обычного состава (стр. 559 и 560) прессуют под давлением $400\text{—}600 \text{ кг/см}^2$, и полученные брикеты смачивают раствором лака (например раствором перхлорвиниловой смолы в дихлорэтане). При прессовании в массу закладывают стальную решетку—токоподвод. При работе в аккумуляторах железная и кадмиевая массы агломерируются и становятся немного более прочными, но в начале пластины легко разрушаются, поэтому все операции с ними приходится выполнять осторожно. Аккумуляторы следует собирать так, чтобы отсутствовали зазоры, в которые могла оплыть масса.

Положительные пластины получить значительно труднее, они в процессе работы не агломерируются, а, наоборот, разбухают и разваливаются. Положительную активную массу, многократно провальцованную с графитом, прессуют и лакируют аналогично отрицательной активной массе. Пластины плотно обертывают в хлориновую или капроновую ткань. Таким способом можно изготавливать аккумуляторы только очень небольшой величины, так как при разбухании положительной массы стенки аккумуляторов испытывают большое давление и могут прогнуться.

В аккумуляторах с прессованными пластинами сепаратором служит ткань, в которую завернуты положительные пластины. Давление массы на ткань постепенно вызывает проникновение частиц как положительной, так и отрицательной масс через ткань и образование коротких замыканий. Срок службы аккумуляторов с прессованными пластинами поэтому в 2—3 раза меньше, чем у ламельных аккумуляторов. Их хорошие удельные характеристики пока только в некоторых случаях оправдывают применение такой конструкции и технологии производства.

§ 2. Герметичные никелево-кадмиевые аккумуляторы

Большое распространение в современной технике получили герметичные аккумуляторы. Они обладают рядом преимуществ в эксплуатации: не требуют доливок и смены электролита, могут работать в любом положении, при заряде не выделяют в атмосферу газов и брызг щелочи. Конструкции герметичных аккумулято-

ров весьма разнообразны; принцип их действия основан на следующих положениях.

При заряде окисно-никелевого электрода небольшая часть тока тратится на образование кислорода. К концу заряда выделение кислорода значительно усиливается. На кадмиевом электроде водород начинает выделяться только в конце заряда. При этом происходит заметное увеличение потенциала. Если прекратить заряд герметичного никелево-кадмиевого аккумулятора, когда напряжение на клеммах достигнет величины 1,47 в, т. е. раньше, чем будет достигнуто напряжение разложения воды, то водород в аккумуляторе еще не выделяется. Небольшое количество выделившегося кислорода постепенно растворится в электролите и восстановится, окисляя отрицательный электрод. Кадмиевая губка окисляется кислородом легко и быстро. При такой системе заряда электроды все время остаются несколько недозаряженными и постепенно теряют емкость. Выгоднее поступать иначе. Электролит в аккумулятор заливают в строго ограниченном количестве, так, чтобы он только заполнил поры активных масс и сепараторов. При этом обеспечивается свободный доступ кислорода, выделяющегося на положительном электроде к поверхности отрицательного электрода. Количество отрицательной активной массы берут из такого расчета, чтобы емкость отрицательного электрода превышала емкость положительного. Герметизация аккумуляторов производится при разряженных электродах. В конце заряда, когда на положительном электроде усилится выделение кислорода, отрицательный электрод будет еще недозаряжен и выделение водорода на нем происходить не сможет.

Благодаря свободному доступу газов к поверхности электродов кислород по мере образования сразу связывается кадмиевой массой. В свою очередь, окисление кадмиевой отрицательной массы обеспечивает то, что независимо от продолжительности проведения заряда, отрицательный электрод всегда имеет запас недозаряженной массы и поэтому водород на нем выделяться не может. Таким образом, заряд может протекать неограниченно по времени и независимо от напряжения на клеммах без повышения давления газов в аккумуляторе.

В большинстве случаев герметичные аккумуляторы изготавливают с безламельными электродами, так как они имеют более высокие удельные характеристики и лучше обеспечивают поглощение газов.

На рис. 260 представлен разрез никелево-кадмиевого герметичного аккумулятора Д-0,2 дисковой формы. При 5-часовом режиме разряда его емкость равна 0,2 а-ч. Положительный электрод 4 представляет собой тонкую цилиндрическую ламель из никелевой сетки с запрессованной внутри окисно-никелевой активной массой и находится в контакте со стальным корпусом 1. Отрицательный электрод 5 готовят прессованием смеси окиси кадмия

и медного порошка. Аккумуляторы Д-0,2 предназначены для питания карманных фонарей. Значительное распространение получили в последнее время герметичные аккумуляторы цилиндрической формы (рис. 217, стр. 489).

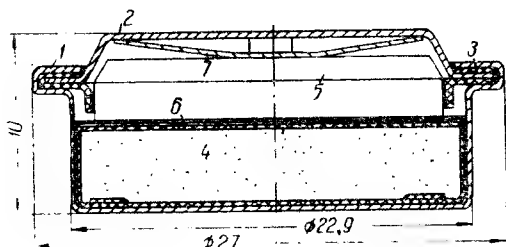


Рис. 260. Герметичный аккумулятор Д-0,2:
1—корпус; 2—крышка; 3—изолирующая прокладка;
4—положительный электрод; 5—отрицательный электрод; 6—сепаратор; 7—пружина.

Железные отрицательные электроды в герметичном аккумуляторе применить нельзя, так как не удастся избежать выделения водорода и повышения давления газов.

Глава XLVII

СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

§ 1. Общие сведения

В последнее время значительное распространение получили серебряно-цинковые аккумуляторы, что объясняется их хорошими характеристиками. Их удельные характеристики в несколько раз превышают достигнутые у свинцовых и никелево-кадмиевых аккумуляторов (табл. 71).

ТАБЛИЦА 71

Удельные характеристики некоторых типов аккумуляторов

Наименование аккумуляторов	Режим разряда	Удельная емкость, а·ч/кг	Удельная энергия, вт·ч/кг	Удельная мощность, вт/кг
Свинцовые стартерные	5-минутный	3,2—4,1	5,4—7	54—90
	Одночасовой	9—12,5	18—25	18—25
	10-часовой	11—12,9	22—25	2,1—2,6
Никелево-кадмиевые безамельные	5-минутный	21	16,4	197
	Одночасовой	23	27,3	27,3
	10-часовой	23	29	2,9
Серебряно-цинковые	5-минутный	19—31	25—41	300—500
	Одночасовой	41—73	60—106	60—106
	10-часовой	65—100	100—150	10—15

Серебряно-цинковые аккумуляторы обладают стабильным напряжением при разряде интенсивными режимами. Это объясняется малой поляризацией электродов и тем, что в процессе разряда активная масса положительного электрода превращается в металлическое серебро, отчего электропроводность электрода возрастает.

Кроме того, они имеют высокую отдачу по энергии, достигающую 85%, и отдачу по току, близкую к 100%.

Саморазряд серебряно-цинковых аккумуляторов незначителен. За 6 месяцев хранения они теряют не более 30% первоначальной емкости.

Однако эти аккумуляторы дороги, имеют малый срок службы и плохо работают при низких температурах. Поэтому серебряно-цинковые аккумуляторы применяют только в особых случаях, когда малый вес и объем источника энергии является решающим.

При изготовлении положительных электродов для серебряно-цинковых аккумуляторов в стальную пресс-форму укладывают каркас из серебряной проволоки, засыпают серебряный порошок и прессуют на гидравлическом прессе. В некоторых случаях прессованные пластины еще дополнительно спекают в электрической печи. Отрицательный электрод готовят прессованием смеси окиси цинка с цинковым порошком. Токоотводом служит каркас из серебряной проволоки или сетки. Существуют электроды, в которых масса напрессована на перфорированный цинковый лист. В массу вводят связывающие вещества, например раствор крахмала или карбоксиметилцеллюлозы. Пасту из окиси цинка и связующего раствора намазывают на каркас, заворачивают в бумагу,

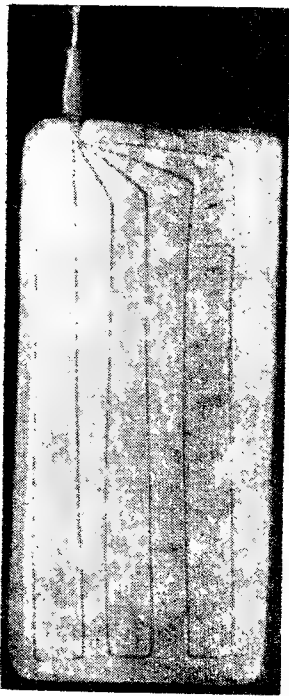


Рис. 261. Положительная пластина серебряно-цинкового аккумулятора.

прессуют и сушат. При заряде аккумуляторов серебро превращается в Ag_2O и AgO , а окись цинка — в цинковую губку. Сепаратором в серебряно-цинковых аккумуляторах служит целлофан, в который заворачивают отрицательный электрод. Для того чтобы целлофан не разрушался от непосредственного соприкосновения с окисью серебра, положительный электрод заворачивают в капроновую или другую химически стойкую ткань. Аккумуляторы небольших типов собирают в прозрачных пластмассовых сосудах для того, чтобы был виден уровень электролита. Делается это потому, что

в разряженном аккумуляторе электролит после пропитки пластин и сепараторов должен находиться приблизительно на половине высоты сосуда, а следить за уровнем сверху через пробку неудобно. Практика показала, что такое количество электролита достаточно для работы аккумуляторов, избыток же его может вызвать оплы-



Рис. 262. Собранный блок пластин серебряно-цинкового аккумулятора.



Рис. 263. Серебряно-цинковый аккумулятор.

вание отрицательного электрода (стр. 572). Благодаря плотной сборке прохождение тока между пластинами обеспечивается электролитом, поглощенным сепаратором.

Электролитом служит раствор КОН плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$ с растворенной в нем до насыщения окисью цинка (раствор цинката калия с едким кали). На рис. 261—263 изображены пластины и собранный серебряно-цинковый аккумулятор. В табл. 72 приведены характеристики серебряно-цинковых аккумуляторов.

Характеристики серебряно-цинковых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Габариты, мм	Вес с электролитом, г	Номинальная емкость при 10-часовом разряде, а-ч	Ток 5-минутного разряда, а	Удельная емкость, а-ч/кг. (при 10-часовом разряде)
СЦ-0,5	24×12×47	24	0,85	2	65
СЦ-1,5	28×14×50	35	1,8	3,5	65
СЦ-3	43×18×73	95	4,5	35	80
СЦ-5	45×32×77	160	7,5	60	70
СЦ-12	48×22×115	195	14	80	95
СЦ-15	48×28×115	245	16,5	95	95
СЦ-18	48×33×115	300	20	120	100
СЦ-25	48×48×136	470	27	150	80
СЦ-40	53×49,5×160	720	45	180	95
СЦ-45	53×49,5×160	760	50	200	100
СЦ-50	64×49×165	840	55	250	100
СЦ-70	91×49,5×166	1350	80	400	85
СЦ-100	106×49,5×163	1600	100	600	95
СЦ-120	71×55×237	1900	130	650	95

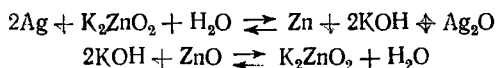
§ 2. Процессы при работе серебряно-цинковых аккумуляторов

Применение системы $\text{Ag}_2\text{O}|\text{KOH}|\text{Zn}$ для создания химического источника электрической энергии было предложено еще в XIX в., однако только в 1943 г. во Франции была разработана практически пригодная конструкция аккумулятора. Основные трудности заключались в создании обратимого цинкового электрода, сохраняющего свои размеры и форму при многократных зарядах и разрядах.

Последнее было достигнуто благодаря применению пористого цинкового электрода в очень малом количестве электролита, насыщенного цинкатом калия. При разряде цинкового электрода аналогично разряду железного и кадмиевого электродов (стр. 546—548) цинк переходит в цинкат, а так как электролит уже насыщен цинкатом, то сразу же в порах электрода цинк выделяется в виде окиси и гидроокиси. Процесс, протекающий в аккумуляторе, может быть представлен реакцией:



При заряде аккумулятора цинк из цинката калия выделяется на электроде в виде губки, а окись цинка, реагируя с освободившейся щелочью, переходит в цинкат; таким образом концентрация цинката в электролите поддерживается постоянной:



Так как процесс в основном протекает внутри пор, то размеры электрода сохраняются. Попытки применить цинковый электрод в большом количестве электролита приводили к тому, что цинк переходил в раствор в виде цинката, который, обладая большой плотностью, стекал при разряде вдоль электрода на дно сосуда. При заряде аккумулятора цинковая губка осаждалась преимущественно в нижней части электрода и он терял свою форму. Металлическое серебро при заряде на положительном электроде переходит сначала в Ag_2O , а затем в AgO . Соответственно на кривой заряда аккумулятора имеются две площадки: первая около 1,6—1,64 в и вторая порядка 1,9—2,0 в (рис. 264). При достижении напряжения 2,1 в заряд прекращают, так как в дальнейшем начинается сильное выделение кислорода, что приводит к окислению и разрушению целлофанового сепаратора.

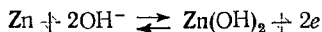
При разряде аккумулятора малыми плотностями тока на кривой зависимости напряжения от времени разряда также получают две площадки, при разряде большими плотностями тока первая площадка почти отсутствует, и весь разряд протекает при одном напряжении, зависящем от плотности тока (рис. 264, кривая 3).

Процессу, связанному с разрядом AgO , соответствует э. д. с. аккумулятора порядка 1,85—1,89 в, процессу, схематично представленному уравнением

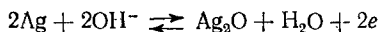


соответствует э. д. с. $\sim 1,55$ —1,6 в.

Стандартный потенциал системы



$\varphi_{\text{Zn} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2} = -1,245$ в, потенциал системы



$\varphi_{\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}} = +0,344$ в, отсюда э. д. с. серебряно-цинкового аккумулятора равна:

$$E = 0,344 - (-1,245) = 1,589 \text{ в}$$

Для более точного подсчета надо знать активности ионов в растворе, но с этой точки зрения серебряно-цинковая система изучена еще недостаточно.

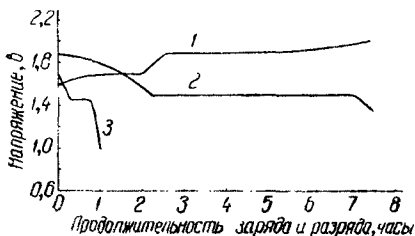


Рис. 264. Зависимость напряжения от продолжительности заряда и разряда серебряно-цинковых аккумуляторов:

1—заряд при плотности тока 0,5 а/дм²;
2—разряд при плотности тока 0,5 а/дм²;
3—разряд при плотности тока 3 а/дм².

Серьезные затруднения в работе серебряно-цинкового аккумулятора вызывает переход в конце заряда небольшого количества окислов серебра в коллоидный раствор (10^{-4} — 10^{-6} г-экв/л). В таком виде окислы серебра диффундируют к цинковому электроду, восстанавливаются там до серебра, образуют игольчатые дендриты и вызывают внутренние короткие замыкания аккумуляторов. Для борьбы с этим явлением предлагают применять сепараторы из ионообменных смол, проводящих ток после набухания в растворах щелочи, но препятствующих диффузии серебра к цинку. Широкого применения подобные сепараторы еще не получили.

Образование дендритов серебра и цинка является до сих пор основной причиной, из-за которой серебряно-цинковые аккумуляторы выходят из строя. Большое влияние на работу аккумуляторов имеет структура цинковой губки, получаемой при заряде. Губка должна получаться с большой (развернутой) активной поверхностью и держаться на электроде. Для того чтобы губка не могла излишне разбухнуть и оплыть на дно, сборку аккумуляторов необходимо делать плотной. На структуру губки можно воздействовать, прибавляя к цинковой пасте некоторые органические вещества, например, гуммиарабик, лигнин и др. В этом отношении цинковый электрод имеет общее с работой свинцового электрода кислотного аккумулятора. Для предохранения от образования коротких замыканий за счет роста цинковой губки цинковые электроды обертывают в целлофан. Щель для выхода газов оставляют только сверху, выше уровня электролита. Снизу и с боков целлофан загибают так, чтобы образовался сплошной мешок, препятствующий конвекции электролита. Роль целлофановой обертки (сепаратора) очень велика: во-первых, целлофан в растворе щелочи и цинката набухает, увеличивается по толщине в 2—3 раза, благодаря этому получает хорошую электропроводность, и, одновременно, обеспечивает плотную сборку аккумулятора, во-вторых, он задерживает диффузию окислов серебра к цинковому электроду и, в-третьих, препятствует прорастанию дендритов цинка к серебряному электроду.

Окислы серебра, диффундируя к цинку, частично реагируют с целлофаном, восстанавливаются при этом и окрашивают целлофан в коричневый цвет. Естественно, что первыми окрашиваются слои, обращенные к серебряному электроду; постепенно окислы серебра диффундируют к более глубоким слоям и доходят до цинка. Окислы серебра, реагируя с целлофаном, частично окисляют его, но так как при нормальной работе аккумулятора общее количество серебра, переходящее в раствор, невелико, то разрушение им целлофана, в большинстве случаев, еще не является опасным. Напротив, прокраска серебром даже способствует задержке целлофаном прорастания дендритов цинка.

Совершенно другое значение получает окисление целлофана в случае перезаряда аккумулятора, когда напряжение на клем-

мах превышает величину 2,05—2,1 в. В этом случае переход серебра в раствор усиливается, начинается заметное выделение кислорода на электроде, целлофан быстро теряет прочность, образуются разрывы и дыры, и аккумулятор выходит из строя. Перезаряд опасен и с точки зрения усиления прорастания дендритов цинка. Пока раствор в порах цинкового электрода насыщен цинкатом, кристаллизация цинка при заряде идет главным образом внутри пор. По мере израсходования в порах ZnO и Zn(OH)_2 все большее значение начинает приобретать кристаллизация цинка из цинката снаружи электрода.

В случае перезаряда, когда в порах и около поверхности электрода концентрация ZnO_2^{2-} снизится, ионы ZnO_2^{2-} начнут поступать к электроду из сепаратора и через сепаратор из остальной массы электролита. Так как дендриты цинка растут в том направлении, откуда к электродам движутся за счет диффузии ионы ZnO_2^{2-} , то при перезаряде дендриты цинка усиленно начнут внедряться в глубь сепаратора и могут вызвать короткие замыкания. Чем меньше ионов ZnO_2^{2-} поглощено целлофаном, тем лучше он должен защищать от прорастания дендритов цинка при нормальной работе аккумулятора. По-видимому, в случае прокрашивания целлофана серебром его способность набухать и поглощать ионы ZnO_2^{2-} несколько уменьшается, при этом немного возрастает электросопротивление целлофана, но улучшается задержка прорастания дендритов цинка. Вопрос этот еще недостаточно изучен. При наличии в целлофане мелких отверстий или трещин диффузия цинката в этих местах облегчается, и через них могут образоваться короткие замыкания.

§ 3. Уход за серебряно-цинковыми аккумуляторами

Серебряно-цинковые аккумуляторы, залитые электролитом, должны храниться в разряженном виде. Аккумуляторы следует хранить при 5—10°, так как при пониженной температуре лучше сохраняется целлофан. Заряд аккумуляторов можно проводить токами от одно- до 10-часового режима, но температуру при этом не следует допускать выше 60°. Заряд необходимо прекращать при достижении напряжения 2,05 в при длительном режиме и 2,1 в при коротком режиме заряда. Можно производить заряд в две ступени, например, током 10-часового режима и затем в 2 или 3 раза меньшим.

Первая заливка аккумуляторов производится раствором КОН плотностью 1,4 г/см³, насыщенным ZnO ; последующие доливки производят чистым раствором КОН. Доливку лучше производить в конце заряда. Аккумуляторы очень чувствительны к загрязнениям железом, поэтому как при их изготовлении, так и при эксплуатации следует использовать чистые материалы. Разряжать аккумуляторы рекомендуется до напряжения 1,25 в при длительных режимах разряда и не ниже 1 в при коротких (при силе тока, численно равной 3—5-кратной емкости аккумулятора).

В случае разрядов при —20° емкость серебряно-цинковых аккумуляторов составляет около 50% от номинальной, снижается также среднее разрядное напряжение, поэтому в случае эксплуатации при отрицательных температурах полезно обеспечить обогрев аккумуляторов.

ВЫБОР АККУМУЛЯТОРОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

В табл. 73 приводится сравнение некоторых свойств различных аккумуляторов.

ТАБЛИЦА 7

Сравнительные характеристики различных аккумуляторов*

Характеристика	Аккумуляторы				
	свинцовые	никелево-железные ламельные	никелево-кадмиевые ламельные	никелево-кадмиевые герметичные без- ламельные	серебряно-цинковые
Удельная характеристика по весу	1	0,9—1	0,9—1	2	4—5
Удельная характеристика по объему	1	0,8—1,1	0,8—1,1	2	4—5
Срок службы	1	3—4	3—4	0,5—1	0,3—0,4
Работа при низких температурах	Хорошая	Не пригодны	Удовлетворительная	Хорошая	Посредственная
Способность к разряду форсированными режимами	Хорошая	Не пригодны	Не пригодны	Хорошая	Хорошая
Механическая прочность	1	3—4	3—4	Большая	1
Длительное хранение с электролитом без подзаряда	1	1	3 и выше	1—3	2—3
Стоимость	1	1,6—1,8	3,8—8	19—100	6

* За единицу сравнения приняты показатели автомобильных свинцовых аккумуляторов.

Дорогие и дефицитные серебряно-цинковые аккумуляторы следует применять только в тех случаях, когда их малый вес и объем необходимы по специальным условиям эксплуатации. Безламельные никелево-кадмиевые аккумуляторы в герметичном исполнении также дороги. Их применение целесообразно в случаях:

1. Если по условиям эксплуатации недопустимы выделения газов из аккумуляторов и проливание электролита (например в некоторых переносных радиосхемах, измерительных приборах и т. п.).

2. Если аккумуляторы установлены в трудно доступных местах и доливать в них воду затруднительно.

3. Когда исключительная простота ухода (только заряд, который легко автоматизировать) дает экономию в расходах на обслуживание, оправдывающую большие первоначальные затраты.

Ламельные щелочные аккумуляторы выбирают, если требует

ся большой срок службы и разряды проводят только длительными режимами. Свинцовые аккумуляторы используют для разрядов стартерными режимами при низких температурах. Аккумуляторы очень большой мощности, как правило, применяются свинцовые. В каждом отдельном случае при выборе типа аккумуляторов необходимо учитывать конкретные требования, предусмотреть которые в общем виде затруднительно.

Глава XLIX

ПЕРВИЧНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

§ 1. Развитие производства первичных гальванических элементов и их классификация

Первичные гальванические элементы до изобретения динамомашин являлись единственным источником электрической энергии низкого напряжения. В XIX в. они применялись почти исключительно в виде стационарных установок. Эти установки достигали иногда огромных размеров и имели большое значение в развитии электрохимии и электротехники. Например, в 1802 г. профессор В. В. Петров в Петербурге построил батарею из медно-цинковых элементов («Вольтов столб»), имеющую напряжение 2000 в, с помощью которой открыл и изучал явление электрической дуги.

Наибольшее распространение раньше имели элементы типа Даниеля—Якоби, Мейдингера (в телеграфии), Бунзена, Гренс и др. (для получения токов в несколько десятков ампер).

В начале XX в. довольно широко использовались для бытовых целей (электрические звонки, телефон) марганцево-цинковые элементы типа Лекланше. По мере развития электрификации, увеличения производства динамомашин постоянного тока применение упомянутых первичных элементов для стационарных установок почти прекратилось. Появилась потребность в переносных автономных источниках питания для связи и освещения, а также в источниках питания для радиоустановок в неэлектрифицированных местностях.

Наряду с аккумуляторами основным видом химических источников энергии становятся «сухие» элементы Лекланше в разнообразном конструктивном оформлении. Для стационарных установок появились элементы, в которых одним из активных материалов является кислород воздуха (элементы воздушной «деполяризации») и медноокисные элементы Лаланда (главным образом для железнодорожной сигнализации). В последнем элементе положительный электрод может быть регенерирован и повторно исполь-

зован. В настоящее время производство «сухих» элементов Лекланше представляет собой крупную отрасль промышленности.

В последнее время развитие компактных радиоустановок потребовало источников питания малого размера с повышенными удельными характеристиками (приборы для тугоухих, карманные радиоприемники и др.). Кроме того, некоторые области техники предъявили специфические требования (высокие мощности, длительная сохранность и др.), для удовлетворения которых пришлось создать новые конструкции первичных гальванических элементов (окисно-ртутные элементы, элементы, активируемые различными приемами для проведения в действие в требуемый момент и др.).

Первичные гальванические элементы делят на группы по характеру активного материала, из которого изготовлен положительный электрод. Такая характеристика оказывается достаточно полной, так как для изготовления отрицательного электрода в подавляющем большинстве случаев применяется цинк. Только в последнее время появились элементы с магниевыми анодами (стр. 584). Применение других металлов—кадмия, свинца, железа, алюминия, натрия ограничивается только небольшим числом конструкций.

Активные материалы положительного электрода или, как их называют, «деполяризаторы» (стр. 485) могут быть в твердом виде, в растворе и газовой фазе.

Кроме того, по характеру электролита различают элементы: а) с раствором одного состава (Грене), б) с растворами двух составов, разделенными диафрагмой или иным способом (Даниель—Якоби), в) с «сухим» загущенным нетекучим электролитом. В последнее время появились элементы с твердыми электролитами.

Некоторые элементы краткосрочного действия хранятся без электролита и заполняются им только для приведения в действие в требуемый момент. Их называют наливными или ампульными. Ампульными называют такие элементы, в которых электролит хранится в ампуле, непосредственно представляющей часть устройства элемента.

§ 2. Элементы с «деполяризатором» в растворе

Элементы Даниеля—Якоби, Мейдингера, Бунзена и Грене принадлежат к числу элементов, в которых активный материал положительного электрода—«деполяризатор» находится в растворе. Поэтому их применяют только в виде стационарных установок.

В первоначальном виде медно-цинковый элемент Даниеля—Якоби объемом в 1 л собирали в стеклянном стакане, диафрагму изготовляли в виде стакана из пористой керамической массы, катод свертывали из медного листа размером 115×225 мм, цинковый электрод применяли в виде стержня диаметром 10 мм или

также свертывали из листового цинка; для уменьшения саморастворения цинка он амальгамировался. Внутреннее сопротивление такого элемента превосходило 1,0 ом. Емкость его составляла 25—30 а-ч.

Медно-цинковый элемент отличался устойчивой характеристикой при эксплуатации умеренной силой тока.

В усовершенствованной модели медно-цинкового элемента (рис. 265), осуществленной Мейдингером, диафрагма отсутствует, и разделение электролитов достигается благодаря разнице плотностей. Здесь медный электрод расположен у дна сосуда и окружен насыщенным раствором CuSO_4 , концентрация которого поддерживается добавкой кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Цинковый электрод расположен сверху и окружен электролитом с меньшей плотностью (растворы MgSO_4 или H_2SO_4). При таком устройстве элемента он не должен подвергаться переноске или каким-либо иным колебаниям, способствующим перемешиванию электролитов.

Элемент без диафрагмы имеет улучшенные характеристики и более прост в изготовлении.

Схема гальванического элемента Бунзена представляется в следующем виде:



В первоначальной конструкции положительный электрод изготовляли из платины, в дальнейшем Бунзен заменил его электродом из искусственного угля. Элемент снабжен диафрагмой из пористой керамической массы, разделяющей электродные пространства. В свежезаряженном состоянии отрицательный электрод имеет потенциал $-0,8$ в, а положительный $+1,15$ в, откуда э. д. с. элемента получается равной:

$$E = 1,15 - (-0,8) = 1,95 \text{ в}$$

Высокая э. д. с. является ценным качеством элемента Бунзена. Высокая электропроводность применяющихся электролитов (8%-ная H_2SO_4 и 66%-ная HNO_3) определяет, несмотря на наличие диафрагмы, небольшое внутреннее сопротивление (для элемента объемом 1 л, $K = 0,2$ и ток короткого замыкания ~ 10 а).

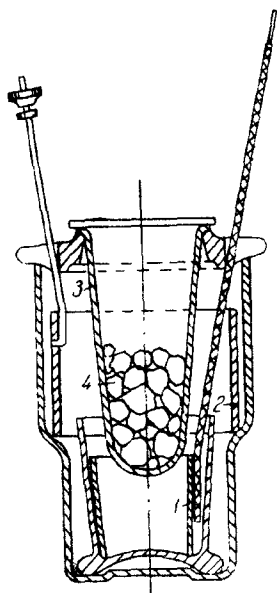


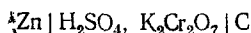
Рис 265. Элемент Мейдингера:

1—медный электрод; 2—цинковый электрод; 3—стеклянная вогонка; 4—кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Емкость элемента Бунзена объемом 1 л при разряде до. напряжения 0,9 в составляет около 35 а-ч.

К достоинствам элемента относится способность давать большие токи. Элемент Бунзена широко применялся в первых промышленных электрохимических процессах. К недостаткам относится выделение при работе ядовитых окислов азота NO_2 , NO (в зависимости от концентрации HNO_3), а также заметный саморазряд. Элемент Бунзена в настоящее время не применяется.

Элемент Грене



раньше широко использовали в лабораториях.

Реакция, протекающая в элементе, может быть представлена уравнением:

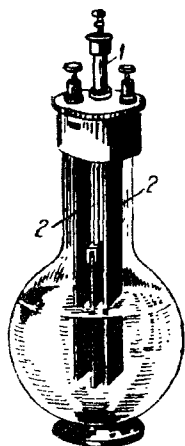
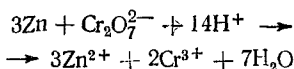


Рис. 266. Элемент Грене:

1—поднимающийся цинковый электрод;
2—угольные электроды.

В этом элементе нет диафрагмы (рис. 266). Цинковый электрод в виде пластины расположен между угольными пластинами. Электролитом служит хромовая смесь, содержащая 16% H_2SO_4 , 12% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 72% H_2O . При хранении цинковый электрод из электролита извлекают, так как элемент подвержен сильному саморазряду.

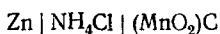
Электродвижущая сила элемента Грене колеблется от 1,7 до 2,0 в, рабочее напряжение около 1,8 в. Малое внутреннее сопротивление позволяет проводить разряд токами в несколько десятков ампер.

§ 3. Элементы с твердым «деполяризатором»

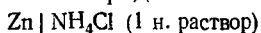
Наиболее важным классом гальванических элементов являются элементы с твердым деполяризатором.

В 1867 г. Лекланше разработал элемент, в котором активным материалом на положительном электроде служит твердый окислитель—марганцевая руда MnO_2 .

Схематически элемент может быть изображен так:

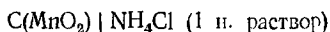


Угольный электрод является лишь токоподводом, необходимым потому, что MnO_2 имеет высокое удельное сопротивление. По этой же причине при изготовлении элемента MnO_2 для увеличения электропроводности смешивают с порошком графита. Потенциал отрицательного электрода



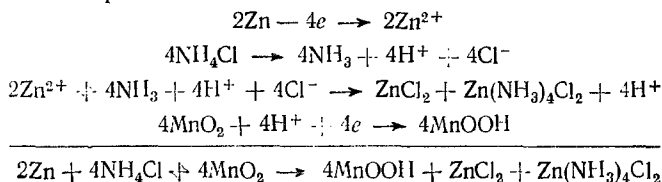
приблизительно —0,8 в.

Потенциал положительного электрода в том же растворе:



колеблется от 0,7 до 1,1 в в зависимости от сорта взятой двуокиси марганца.

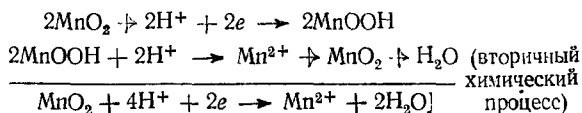
Электродные процессы и реакцию в элементе можно записать следующим образом:



Электродвижущая сила, вычисленная по термодимическим данным, ниже чем определяемая опытным путем. Это говорит о том, что процессы, протекающие в элементе, значительно сложнее, чем представлено схемой. Процессы на положительном электроде во многом аналогичны происходящим на окисно-никелевом электроде щелочных аккумуляторов. При разряде электрода, изготовленного из двуокиси марганца, так же как при разряде окисно-никелевого электрода не происходит строгого фазового перехода MnO_2 в MnOOH , а содержание активного кислорода меняется непрерывно. Активность кислорода в MnO_2 зависит от способа получения двуокиси марганца: электроды с искусственной двуокисью марганца обладают более высоким потенциалом, чем изготовленные из природной руды—пиролюзита. Повышается также емкость на единицу веса взятой двуокиси марганца. Соответственно саморазряд электродов, изготовленных из искусственной высокоактивной двуокиси марганца, выше, чем у электродов, изготовленных из более стабильного пиролюзита. Обычно искусственную двуокись применяют в смеси с пиролюзитом. Это дает возможность получить электроды повышенной емкости с хорошей сохранностью.

Скорость разряда электрода, изготовленного из двуокиси марганца, ограничивается скоростью диффузии кислорода в зерне MnO_2 . (Как это описано на стр. 545 для окисно-никелевого электрода.) При разряде большими плотностями тока кислород на поверхности зерен MnO_2 ионизируется быстрее, чем новые порции его успевают продиффундировать из глубины зерна. Активность кислорода в поверхностном слое уменьшается, потенциал электрода становится менее положительным. Электрод сильно поляризуется. Кроме того, низшие окислы марганца имеют значительно меньшую электропроводность, чем двуокись, поэтому по мере обеднения поверхности зерна кислородом контакт с токоподводом нарушается и электрод поляризуется еще сильнее. До-

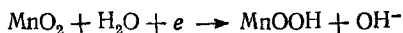
пустимая нагрузка составляет около $0,1 \text{ а дм}^2$ поверхности положительного электрода, но и при этом условии напряжение элемента падает до $1,2\text{—}1,3 \text{ в.}$ У электродов, предназначенных для работы с повышенными плотностями тока, обычно увеличивают содержание графита для улучшения электропроводности и контакта частиц двуокиси марганца с графитом. Наиболее подходящими условиями эксплуатации являются кратковременная нагрузка небольшими токами и длительные перерывы, в течение которых кислород из внутренних слоев зерна MnO_2 успевает продиффундировать к поверхности. Потенциал электрода, изготовленного из MnO_2 , после перерыва становится снова более положительным, однако уже не достигает первоначальной величины потому, что при разряде общее содержание кислорода в зерне снижается и активность его в двуокиси марганца падает. Подобно окисно-никелевому электроду электрод, изготовленный из двуокиси марганца, адсорбирует из раствора катионы, в частности ионы марганца и аммония, что сказывается на его потенциале. Потенциал электрода, изготовленного из MnO_2 , зависит от кислотности электролита. Если электролит имеет кислую реакцию (при $\text{pH} < 4\text{—}5$ в зависимости от активности двуокиси марганца), процессы на положительном электроде можно представить следующими реакциями:



Потенциал электрода, соответствующего этому процессу, будет:

$$\varphi_{\text{MnO}_2} \rightarrow \varphi_{0_{\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}}} + 0,118 \lg a_{\text{H}^+} - 0,029 \lg a_{\text{Mn}^{2+}}$$

При работе электрода по мере расходования ионов водорода pH электролита растет. В процессе разряда на положительном электроде начинают принимать участие молекулы воды



и потенциал электрода при $\text{pH} > 5$ будет представлен выражением:

$$\varphi_{\text{MnO}_2} = \varphi_{0_{\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}}} - 0,059 \text{pH}$$

По мере роста pH в электролите может появиться свободный аммиак, часть его адсорбируется агломератом, а большая часть связывается образующимся при разряде хлоридом цинка в трудно-растворимую комплексную соль. В зависимости от условий могут получаться комплексные соли с содержанием двух, четырех и более молекул аммиака— $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ и др.

§ 4. Марганцево-цинковый элемент Лекланше с жидким электролитом

В первоначальной конструкции гальванического элемента Лекланше применялся пористый керамический стакан, который заполнялся измельченным пиролюзитом (MnO_2) и коксом. Наличие пористой перегородки, имеющей лишь механическое назначение, увеличивало внутреннее сопротивление. Для элемента объемом 1 л с пористым стаканом внутреннее сопротивление составляло 1,2—1,5 *ома*.

Дальнейшее усовершенствование элемента заключается в применении более активных веществ и в устранении пористого стакана. Смесь 75% искусственной MnO_2 , 22% высококачественного графита и 3% ацетиленовой сажи, после тщательного смешения, увлажняется раствором NH_4Cl , снова перемешивается и прессуется в брикеты требуемой формы. Ацетиленовая сажа, как и графит улучшают электропроводность агломерата. Кроме того, сажа обладает большой адсорбционной способностью и хорошо поглощает электролит, выделяющийся в процессе работы аммиак и кислород воздуха. В брикет запрессовывают угольный токоподвод или же в брикете оставляется отверстие и уголь вставляется после. Так как изготовленный таким образом брикет (техническое его название агломерат) не отличается большой прочностью, его обертывают куском хлопчатобумажной ткани (миткаль) и обвязывают ниткой или шпагатом. Цинковый электрод изготавливают из листа, согнутого в виде цилиндра. Сосуд обычно берут стеклянный. Такое устройство уменьшает внутреннее сопротивление элемента, а применение искусственных активных материалов улучшает работу положительного электрода. Эти мероприятия позволяют вести эксплуатацию при несколько больших величинах тока, и увеличивают емкость элемента. Электродвижущая сила элемента Лекланше равна 1,55 в. При разряде на внешнее сопротивление в 10 *ом* до напряжения 0,7 в элемент Лекланше отдает около 8,5 а-ч на 1 кг веса.

Саморазряд элемента Лекланше связан главным образом с растворением отрицательного цинкового электрода. На этот процесс весьма сильное влияние оказывают примеси, содержащиеся в цинке и в электролите. Наличие железа и металлов, более благородных чем цинк, ускоряет его коррозию. Амальгамирование цинка увеличивает перенапряжение для выделения водорода и уменьшает саморазряд.

§ 5. «Сухие» марганцево-цинковые элементы и их производство

Наличие жидкого электролита затрудняет транспортирование элементов и фактически делает их пригодными лишь для эксплуатации в стационарных установках. Еще в 1844 г. Багратион

предложил уменьшить текучесть электролита гальванических элементов, смешивая его с песком или глиной. В современных марганцево-цинковых элементах электролит загущен мукой или крахмалом. Элементы с таким вязким нетекущим электролитом носят условное название «сухих». Промышленность выпускает «сухие» марганцево-цинковые элементы разнообразных конструкций и размеров. Наиболее распространены формы: стаканчиковая, в которой цинковый электрод одновременно служит сосудом элемента, и галетная с плоскими электродами (галетами), допускающими биполярное включение при сборке батарей. Галетные элементы не имеют отдельного сосуда; вместо этого каждый элемент, состоящий из плоского агломерата, пропитанного электролитом диафрагмы и цинковой пластинки обтянут по бокам кольцом из эластичной пластмассы. При сборке батарей кольца прижимаются друг к другу и создают герметичный пластмассовый корпус.

Батареи галетного типа особенно удобны в тех случаях, когда требуется повышенное напряжение при небольших токах, например в радиосхемах.

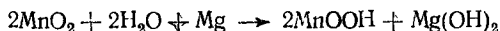
Допустимый срок хранения сухих гальванических батарей 4—12 месяцев, потеря емкости при этом составляет 25—30%. Особо приготовленные батареи можно хранить до 30 месяцев.

Емкость сухих гальванических элементов зависит от размера и качества использованных материалов. Элемент батареи карманного фонаря (обозначается КБС) имеет высоту 60 мм, диаметр 20 мм. Емкость его при разряде до 0,7 в на сопротивление 3,3 ома находится в пределах 0,5—1,0 а-ч. Такой элемент содержит 6—7 г Zn и 6—7 г MnO_2 .

Теоретический расход активных веществ на 1 а-ч составляет: Zn—1,2 г, и MnO_2 —3,25 г. Отсюда видно, что MnO_2 используется примерно на 50%, а Zn всего лишь на 20%. В галетных батареях использование Zn повышается до 50%. В последнее время начали выпускать «сухие» элементы с магниевым электродом системы:



Реакция при разряде такого элемента может быть представлена в виде:



Э. д. с. элемента около 2,0 в, он обладает хорошей сохранностью, имеет пологую разрядную кривую и удельные характеристики, лучшие чем у марганцево-цинковых элементов.

Производство «сухих» марганцево-цинковых элементов. Производство стаканчиковых элементов складывается из следующих операций: 1) изготовление агломератов; 2) изготовление цинкового электрода-сосуда; 3) изготовление электролита; 4) изготовление

картонных и других вспомогательных деталей; 5) сборка элементов и батарей.

Изготовление агломератов ведется так же, как и для элементов с жидким электролитом. В зависимости от требуемой емкости используется пиролюзит: природный, активированный прокаливанием с последующей обработкой серной кислотой (ГАП), или искусственный, полученный электрохимическим путем.

Двуокиси марганца в смеси с графитом содержится 75—87%. Степень измельчения определяется просеиванием через сито с 150 отв/см^2 , остаток на сите должен быть 50—70%. Остаток порошка графита на сите с 250 отв/см^2 допускается не более 45%. Ацетиленовая сажа вводится в количестве 3—3,5%. В готовую сухую смесь добавляют 5—10% от ее веса NH_4Cl . Пиролюзит сушат, размалывают, перемешивают с графитом, сажой и нашатырем сначала в сухом виде, а затем при смачивании электролитом, подвергают уплотнению на бегунах для создания лучшего контакта между частицами двуокиси марганца и графита, пропускают через сито с отверстиями размером 5—6 мм и дают некоторое время выстояться. Агломераты прессуют из вылежавшейся массы на автоматических прессах. На запрессованные в агломерат угольные электроды набивают латунный колпачок, к которому припаивают проволоку для токоотвода. Агломераты обертывают тканью и обвязывают ниткой. В последнее время за счет повышения давления при прессовке удалось отказаться от обертки тканью, обвязка нитью сохраняется для предохранения от соприкосновения цинка и агломерата. В одном из вариантов стаканчиковых батарей, в так называемых набивных элементах «Сатурн», между цинковым стаканчиком и агломератом прокладывается картонный стаканчик, пропитанный электролитом и активная масса уплотненную запрессовывается в стаканчик без всякой обвязки.

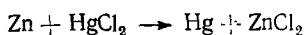
Цинковые стаканчики-электроды цилиндрической формы изготавливаются без шва вытяжкой на прессе. Для изготовления стаканов прямоугольной формы из листового цинка вырубает заготовки, затем боковой шов и доньшко пропаиваются свинцово-оловянным припоем.

В состав электролита входят NH_4Cl , ZnCl_2 , CaCl_2 и иногда MgCl_2 . Хлорид аммония имеет наибольшую электропроводность. Так, при 18° 20%-ные растворы солей имеют удельную электропроводность (в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$):

NH_4Cl	. . 0,337	MgCl_2	. . 0,140
KCl	. . 0,268	CaCl_2	. . 0,173
NaCl	. . 0,146	ZnCl_2	. . 0,091

Добавка ZnCl_2 и CaCl_2 , отличающихся гигроскопичностью, препятствует высыханию электролита. Кроме того, ZnCl_2 и MgCl_2 способствуют набуханию муки или крахмала, добавляемых для увеличения вязкости растворов.

Наименьшая скорость коррозии цинка наблюдается в растворах MgCl_2 . Кроме перечисленных компонентов, в электролиты сухих гальванических элементов для амальгамирования цинкового электрода и повышения его стойкости вводят 0,3—0,5% HgCl_2 ,



Сулема также предохраняет муку от загнивания. (Сулема—сильный яд, смертельная доза его 0,5 г.)

Примерный состав электролита для сухих гальванических элементов следующий (в %):

NH_4Cl . .	15	HgCl_2 . .	0,3
ZnCl_2 . .	4,5	Мука . .	15
CaCl_2 . .	4,5	Вода . .	60,7

Для загустевания такого электролита его необходимо нагреть до 70—90°. Электролиты с повышенным содержанием ZnCl_2 загустевают уже при 25—30°. Примером такого электролита является следующий состав (в %):

NH_4Cl . .	15	Мука . .	15
ZnCl_2 . .	12	Вода . .	57,7
HgCl_2 . .	0,3		

Для заполнения стаканчиков готовят электролит-пасту. С этой целью часть электролита нагревают для загустевания и смешивают с остальной жидкой частью от чего электролит становится более вязким, но сохраняет текучесть. Это необходимо для того, чтобы мука не осела. Весь электролит подвергнуть загустеванию нельзя, так как его будет трудно ввести в сосуд. Агломераты замачивают в электролите и вкладывают в стаканчики с залитой порцией электролита-пасты после чего элементы подогревают для полного загустевания электролита.

При сборке стаканчиковых гальванических элементов используют картонные кружки, полоски и колечки, чтобы фиксировать правильное положение агломерата и воспрепятствовать его соприкосновению с отрицательным электродом. Собранные элементы (рис. 267) заливают сверху изолирующим составом (смесь парафина с канифолью, древесный, каменноугольный или нефтяной пеки и т. п.).

Галетные батареи собирают из отдельных плоских элементов. Каждый элемент содержит биполярный электрод, изготовленный из прямоугольной цинковой пластинки, на одной стороне которой нанесен электропроводный, но непроницаемый для электролита слой из смеси графита, канифоли и минерального масла. Агломерат имеет также плоскую прямоугольную форму, толщина его около 5 мм, а размеры соответствуют цинковой пластинке. При сборке батареи между агломератом и чистой поверхностью цинка,

накладывают пропитанный электролитом кусок картона. Агломерат перед сборкой также пропитывают электролитом. Для того чтобы предохранить батарею от высыхания, каждый элемент обтягивают по бокам упругим кольцом из пластмассовой пленки. Для составления батареи отдельные элементы накладывают последовательно друг на друга и после этого стягивают резиновыми лентами. При

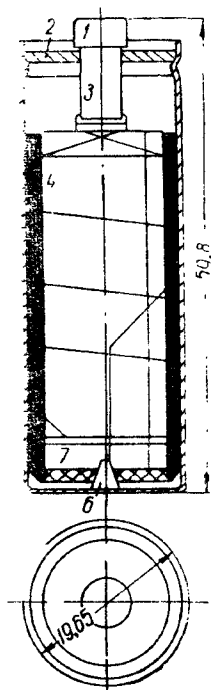


Рис. 267. Устройство элемента КБ:

1—латунный колпачок для токоотвода; 2—центрирующая шайба; 3—угольный стержень; 4—загущенный электролит; 5—цинковый стаканчик; 6—картонная изолирующая шайба; 7—агломератная масса.

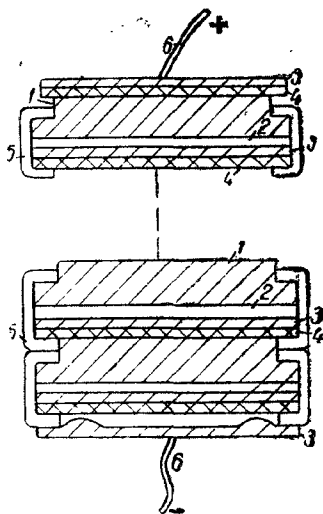


Рис. 268. Схема галетной марганцево-цинковой батареи (здесь показаны крайние элементы батареи):

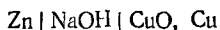
1—агломерат; 2—диафрагма, пропитанная электролитом; 3—цинковый электрод; 4—электропроводящий пористый слой; 5—пластмассовое кольцо-манжета; 6—токоподводы.

такой сборке все элементы оказываются соединенными последовательно, и их э. д. с. суммируется. Ток отводится от первого и последнего элементов батареи (рис. 268).

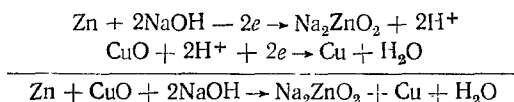
§ 6. Медноокисные элементы

К гальваническим элементам с твердым «деполяризатором» относится также щелочной медноокисный элемент МОЭ, предложенный Лаландом в 1882 г. Конструкция отечественных элемен-

тов МОЭ была разработана Ксенофоновым. Схема элементов имеет следующий вид:



Вместо NaOH можно применять KOH, обладающий более высокой электропроводностью, но более дорогой. Концентрация раствора NaOH 15—18%, к нему добавляется 1—2 г/л гипосульфита натрия. Электродные процессы и суммарная реакция протекают по следующим уравнениям:

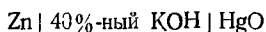


Начальная э. д. с. медноокисного элемента равна 1,1 в. Под нагрузкой э. д. с. быстро падает до 0,8—0,9 в, что обычно объясняется образованием промежуточного окисла (Cu_2O). В дальнейшем, элемент отличается чрезвычайно устойчивой характеристикой. Применяется медноокисный элемент для сигнализации и в средствах связи. Внутреннее сопротивление элемента объемом 1 л около 0,1 ома. Поляризация незначительна, это позволяет отбирать от элемента большие токи, достигающие 1 а/дм² поверхности положительного электрода. Положительный электрод готовят путем запрессовки окиси меди в металлическую сетку или решетку.

Большим преимуществом элемента является возможность регенерации активной массы положительного электрода. Для этого использованный электрод нагревают до 150° в результате чего губчатый слой меди окисляется кислородом воздуха снова до CuO, регенерацию можно вести многократно. Для уменьшения саморазряда отрицательного электрода, цинк амальгамируют. Во избежание поглощения CO₂ из атмосферы, электролит покрывают слоем минерального масла. Элемент обычно собирают в прямоугольном, узком стеклянном сосуде, внутри которого, устанавливаются две цинковых пластины и одна медноокисная между ними. При разряде до 0,65 в, емкость элемента достигает 50—60 а-ч на 1 л объема. Большая емкость объясняется высокой степенью использования активных веществ. В СССР выпускают медноокисные элементы емкостью от 250 до 1000 а-ч.

§ 7. Окисно-ртутные элементы

Большой сохранныостью и высокими удельными характеристиками отличаются новые окисно-ртутные элементы, построенные по схеме:



Окись ртути смешивают с графитом и запрессовывают в виде агломерата. Электродвижущая сила элемента около 1,3 в. При разрядке элемент показывает чрезвычайно устойчивую характе-

истику. Коэффициент использования HgO достигает 90%. Применение пористого цинкового электрода и малый саморазряд его позволяют использовать цинк примерно в такой же степени. Элемент может храниться без заметной потери емкости более года.

В СССР окисно-ртутные элементы носят название ОР, за границей они известны как элементы Рубен-Меллори. В последнее время они получили широкое применение.

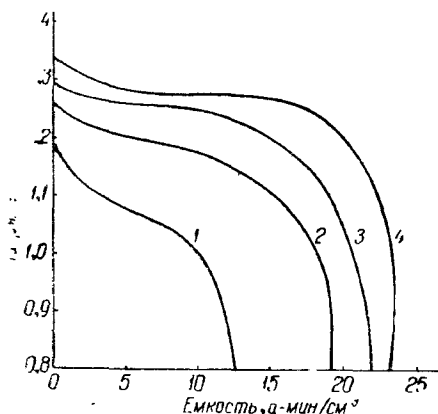


Рис. 269. Зависимость напряжения при разряде от емкости при различных нагрузках:
1—25,4 а/дм²; 2—12,7 а/дм²; 3—6,3 а/дм²; 4—3,0 а/дм².

В табл. 74 приведены некоторые данные об элементах ОР.

ТАБЛИЦА 74
Характеристика окисно-ртутных элементов

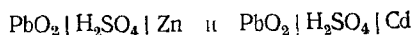
Тип элемента	Габариты, мм		Вес, г	Режим разряда	
	диаметр	высота		сопротив- ление внешней цепи, ом	время раз- ряда, часы
ОР-1	15,8	12,6	9,0	120	50
ОР-2	21,2	13,1	19,0	60	50
ОР-3	25,7	13,5	30,0	40	50
ОР-4	30,3	14,1	40,0	25	50

Чаще всего элементы изготавливают дисковой формы в герметичном исполнении. На рис. 269 приведены разрядные кривые элементов ОР.

§ 8. Наливные элементы с твердым «деполяризатором»

К числу элементов с твердым «деполяризатором» относятся также некоторые современные элементы, хранящиеся без электролита и заполняемые им только в момент включения в работу.

Высокий потенциал и дешевизна электрода из двуокиси свинца сделали его интересным и для первичных элементов одноразового действия. В свинцовом аккумуляторе повышение плотности тока разряда органичивается наступающей пассивацией электродов. Наиболее сильно подвержен пассивации отрицательный электрод, поэтому замена свинца отрицательного электрода на менее пассивирующийся материал может позволить повысить интенсивность разряда. Для этой цели берут металл, соли которого растворимы в электролите. Практически осуществлены системы:



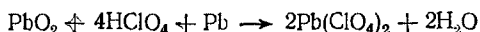
В табл. 75 приведены некоторые характеристики этих систем.

ТАБЛИЦА 75

Характеристики свинцово-цинкового и свинцово-кадмиевого элементов

Система	Э. д. с., в	Удельная энергия при 5-минутном режиме разряда	
		вт·ч/кг	вт·ч/дм ³
Свинцово-цинковая	2,5	27	81
Свинцово-кадмиевая	2,2	19,4	42,7

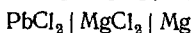
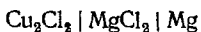
Обе системы обладают настолько сильным саморазрядом, что их нельзя хранить с электролитом, его приходится заливать только в момент включения элемента в действие. Удельные характеристики свинцово-цинковой системы лучше, чем у свинцово-кадмиевой, но и саморазряд у нее также значительно сильнее. Особым преимуществом свинцово-кадмиевой системы является ее хорошая работа при низких температурах. Для того чтобы еще более повысить допустимые плотности тока разряда желательно сделать растворимыми и положительный и отрицательный электроды, что достигается применением в системе двуокись свинца—свинец электролита из 40—70% хлорной кислоты. Химическая реакция в такой системе может быть выражена уравнением:



Свинцовый элемент с хлорной кислотой имеет $E=2,0$ в, он допускает разряд в широком интервале температур от -60 до $+55^\circ$ и при плотностях тока, достигающих до 50 а/дм^2 . Саморазряд обоих электродов относительно велик, что заставляет использовать эту систему только как наливную.

В последнее время удалось использовать магний в качестве отрицательного электрода (стр. 584). Потенциал Mg/Mg^{2+} равен $-2,37$ в, но вследствие пассивации устойчивый потенциал примерно на 1 в положительнее. При этих условиях магний позволяет увеличить э.д.с. элемента на 0,6 в по сравнению с цинком. Кроме того, теоретический расход Mg на 1 а-ч всего 0,454 г, т. е. в 2,7 раза меньше, чем для Zn . В щелочных растворах Mg пассивируется полностью, в кислых электролитах наблюдается весьма высокий саморазряд. Наиболее подходящими оказались электролиты нейтральные.

В зависимости от состава электролита элементы с магниевым электродом выпускаются либо наливные, либо «сухие». Наливные элементы основаны на использовании систем:



Э. д. с. первой системы около 1,8 в, второй — 1,5—1,7 в и последней — около 1,1 в. Эти элементы имеют хорошие удельные характеристики. Они приводятся в действие путем заполнения водой и благодаря разогреванию, происходящему от взаимодействия магния с водой, могут работать при низких температурах окружающей среды.

§ 9. Элементы с газообразным «деполяризатором»

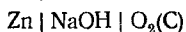
В настоящее время единственным широко используемым газообразным окислителем для положительных электродов гальванических элементов является кислород воздуха. В первоначальном виде кислородный электрод представлял собой полоску платины, покрытой платиновой чернью. Пластика омывалась током газа. В дальнейшем кислородные электроды начали изготавливать в виде мелкопористых пластин или трубок из активированного угля, спрессованных и спеченных порошков металлов и окислов металлов.

Создание кислородного электрода с хорошими характеристиками является сложной задачей. Во-первых, требуется, чтобы электрод допускал разряд при больших нагрузках, и во-вторых, чтобы он был долговечен.

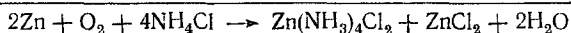
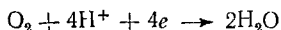
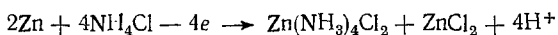
Скорость ионизации кислорода при комнатных температурах не очень велика, поэтому желательно создать большую разветвленную поверхность соприкосновения электролита и насыщенного кислородом угля. Этого можно было бы достигнуть, заставив работать и всю поверхность пор внутри пористой пластины, но, если заполнить электролитом поры пластин, то доступ кислорода к работающей поверхности будет затруднен и электрод сможет непре-

рывно разряжаться только токами совершенно ничтожной величины. Для обеспечения удовлетворительной скорости насыщения пористого электрода кислородом необходимо оставлять поры электродов сухими, заполненными газом.

В широко используемых воздушно-цинковых элементах положительный электрод изготавливают из смеси мелкоизмельченного активированного угля и графита. Пластины готовят либо обжигом этой смеси со связующим (патокой, пеком), либо порошок угля и графита с пластмассовым связующим напрессовывают на сетку. Для предохранения от проникновения электролита в поры электроды обрабатывают разведенным раствором каучука или парафина в бензине. После испарения бензина вся поверхность электрода снаружи и в порах остается покрытой тончайшей пленкой гидрофобного материала, это делает электрод плохо смачиваемым, но не препятствует прохождению электрического тока. При достаточно малом диаметре пор и плохом смачивании электролит в поры проникнуть не может, они заполнены воздухом, кислород диффундирует к поверхности электрода, погруженного в электролит, и обеспечивает разряд с удовлетворительной плотностью тока. Постепенно все поры электрода заполняются электролитом и он перестает работать. Воздушно-цинковые элементы могут быть представлены следующими схемами:



Для элемента с аммонийным электролитом процессы на электродах и суммарную реакцию можно представить уравнениями:



Воздушно-цинковые элементы, используемые в практике, были предложены Фери; отечественные элементы с воздушной «деполяризацией» ВДЦ разработаны Акимушкиным, Спиридоновым и Пушкаревым. Элемент ВДЦ с хлоридом аммония выпускают и в «сухом» исполнении с электролитом, загущенным мукой.

Электродвижущая сила элемента ВДЦ равняется 1,4 в. Для элемента объемом в 1 л разрядный ток не должен превышать 0,03—0,04 а; в этом случае элемент работает с устойчивым напряжением 1,0—1,15 в и имеет емкость порядка 65—70 а·ч.

Для того чтобы сделать элемент ВДЦ менее чувствительным к временным повышенным нагрузкам применяют комбинированный марганцево-воздушный положительный электрод. В состав положительного электрода с воздушно-марганцевой «деполяризацией» (сокращенно ВМЦ) входит 35 % Мп, 45 % графита и 20 %

активированного угля. Элемент ВМЦ по сравнению с марганцево-цинковым элементом имеет почти удвоенную емкость и допускает кратковременную нагрузку сильными токами.

§ 10. Топливные элементы

Одной из разновидностей элементов с воздушным или кислородным электродом являются «топливные» элементы. Использовать энергию реакции окисления (сжигания) топлива для непосредственного получения электрической энергии в гальваническом элементе предложил еще П. Н. Яблочков в 1880 г. Эта идея представляет исключительный интерес. При сжигании топлива в современных тепловых электростанциях, работающих по схеме: паровой котел→турбина→электрогенератор, суммарный коэффициент полезного действия (к. п. д.) едва достигает 20%. Окисление топлива в гальваническом «топливном» элементе по термодинамическим расчетам может быть произведено с к. п. д., близким к 100%; на существующих еще очень несовершенных опытных установках уже удалось достигнуть к. п. д. порядка 60—80%.

Пока еще не разработаны «топливные» элементы, пригодные для практического использования, но исключительное внимание, которое проявляется к этой проблеме в настоящее время, позволяет рассчитывать на ее разрешение в самом ближайшем будущем. В качестве активного материала отрицательного электрода топливного элемента были попытки применить газообразное топливо: водород, водяной и генераторный газы, углеводороды, пары жидкого топлива и твердое топливо—уголь. Водородно-кислородный элемент с жидким электролитом, изученный еще Грове в 1839 г., может работать при комнатной температуре и атмосферном давлении, но в таких условиях допустимы лишь очень небольшие токи разряда. В противном случае элемент сильно поляризуется, э. д. с. его падает и соответственно падает к. п. д. установки.

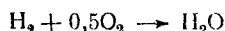
Повышение температуры и давления газов позволяет применять удовлетворительные плотности тока. Так, например, в 1959 г. Бэкон осуществил в Кембридже установку батареи из кислородо-водородных элементов «Гидрокс» мощностью 5 квт (рис. 270). Элемент представляет собой две газовые камеры 1 и 2 внутренние, обращенные друг к другу, стенки которых сделаны из микропористых никелевых дисков диаметром 127 мм и толщиной 4 мм. Диски изготавливают металлокерамическим путем; положительный электрод получает специальную обработку для повышения активности. Между дисками циркулирует электролит—27% раствор КОН. Установка работает при температуре 200—240° и давлении газов 40—56 кг/см². Электродные диски со стороны, обращенной к газам, имеют диаметр пор 30 мк, со стороны, обращенной к электролиту,—диаметр пор 15 мк. Газы подают в камеры под давлением, превышающим на 0,1 кг/см² давление электролита. Поэтому электролит не может проникнуть в поры

электродов, имеющих диаметр 30 мк, и они остаются открытыми для адсорбции газов. В то же время при давлении в 0,1 кг/см² газ не может выдавить жидкость из пор диаметром 15 мк. Таким образом создается разделение электродных пространств с помощью электролита без применения диафрагмы. Установка снабжена относительно сложным оборудованием для регулировки давления в системе. При температуре 240° и давлении 56,2 кг/см² элементы «Гидрокс» имеют следующие показатели:

Нагрузка, а/см ²	0	0,162	0,413	1,076
Напряжение, в	1,05	0,9	0,8	0,6
К. п. д., %	—	77	68	51,5

Коэффициент полезного действия показан по отношению к убыли изобарного потенциала реакции; если произвести расчет по отношению к тепловому эффекту реакции сгорания водорода с образованием воды, то к. п. д. окажется еще меньше.

Тепловой эффект реакции



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -68317 \text{ кал/г-мол.}$$

По формуле

$$-0,239zFE = \Delta F$$

можно определить энергию, использованную в элементе, и по соотношению

$$\frac{\Delta F}{\Delta H} 100 = \eta$$

коэффициент полезного действия установки.

Для разряда при плотности тока 0,162 а/см² получим:

$$\eta = \frac{0,239 \cdot 2 \cdot 96493 \cdot 0,9}{68317} \cdot 100 = 60,7\%$$

При переходе от кислородного к воздушному электроду э. д. с. топливных элементов снижается, так как электрод будет насыщаться кислородом при меньшем парциальном давлении.

Материалы, дающие минимальное перенапряжение при выде-

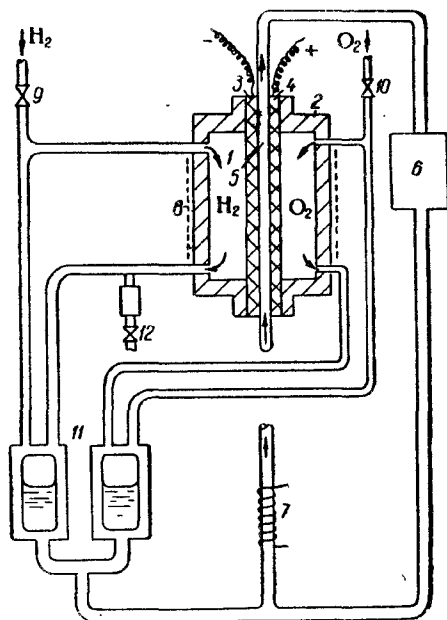


Рис. 270. Схема установки «Гидрокс»:

1—водородная камера; 2—кислородная камера; 3—водородный электрод; 4—кислородный электрод; 5—электролит; 6—резервуар с электролитом; 7—нагреватель для создания циркуляции электролита по принципу термосифона; 8—обогрев элемента; 9—штуцер для подачи водорода; 10—штуцер для подачи кислорода; 11—прибор для регулировки давления газов и электролита; 12—конденсатор и дроссель для удаления образовавшейся воды.

ментов снижается, так как электрод будет насыщаться кислородом при меньшем парциальном давлении.

лении на них кислорода и водорода из растворов должны давать электроды с наименьшей поляризацией в водных электролитах. Им ются попытки использовать для отрицательных электродов кислородо-водородных элементов палладий, палладированный или платинированный уголь, порошки серебра и никеля в смеси с активным углем и др. Для положительных электродов применяют порошки никеля и серебра и их смеси с активным углем. Для разделения электродных пространств изучают применение мембран из ионообменных смол и др.

Для практики более интересными чем водородо-кислородный элемент были бы элементы воздушно-угольные или воздушно-углеводородные. Однако электрохимическая инертность топлива делает невозможным их осуществление при комнатной температуре. При высоких температурах использование угля, окиси углерода и углеводородов становится возможным, но установки получают громоздкими и потребляют много энергии на поддержание требуемой температуры. В 1937 г. Бауру удалось осуществить в лабораторных условиях воздушно-угольный элемент, работающий при $1000-2000^{\circ}$. В этом случае применяли твердый электролит, одновременно служивший и диафрагмой, разделявшей электроды. Этот электролит получен спеканием глины, двуокиси церия и трехокиси вольфрама. При 1100° его удельное электросопротивление $270 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Электролиту был придан вид тигля, внутрь которого насыпали уголь, снаружи тигель был обложен прокаленной магнитной окисью железа, служившей при соприкосновении с воздухом кислородным (воздушным) электродом.

Процесс, происходящий в элементе Баура, может быть представлен реакцией: $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$. Кислород в ионизированном состоянии переносился от воздушного электрода к углю через твердый электролит. При нагревании от внешнего источника тепла элемент Баура давал напряжение около $0,7 \text{ в}$ при нагрузке $1,5-2,0 \text{ а}$ на 1 л полезного объема.

О. К. Давтяном (рис. 271) разработан топливный элемент, использующий энергию реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$. Даниель—Бек с сотрудниками применил элемент, аналогичный предложенному Давтяном, для электрохимического сжигания бензина и другого углеводородного топлива.

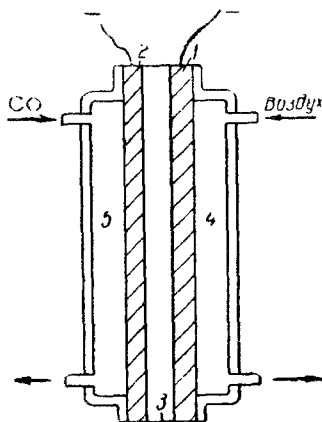


Рис. 271. Схема элемента Давтяна:

1—воздушный электрод; 2—топливный электрод; 3—твердый электролит; 4—воздушная камера; 5—камера для горючего газа.

Положительный электрод элемента Давтяна состоит из 60% окиси железа, 20% магнитной окиси железа и 20% шамотной глины: в отрицательном электроде магнитная окись железа заменена тем же количеством мелких железных опилок. Смеси, смоченные водой, вмазывают в железный каркас, сушат и прокаливают при 800—900°. Твердый электролит готовят сплавлением при 1200° смеси 43% соды, 27% прокаленного монацитового песка (содержащего 3—4% ThO_2 и 15—20% церитовых земель), 20% трехокси вольфрама и 10% натриевого стекла. Удельное сопротивление такого электролита невелико—при 700° оно равно 3 *ом·см*. Элемент Давтяна при 700° и плотности тока 20 *ма/см²* имеет напряжение 0,79 в. Электроды при работе практически не поляризуются, поэтому падение напряжения с ростом плотности тока зависит от внутреннего сопротивления элементов. При работе с газом, содержащим 50% CO и 50% H_2 , элемент имеет к. п. д. по отношению к убыли изобарного потенциала около 80% и по отношению к тепловому эффекту реакции —58%. Пластика твердого электролита при изменениях температуры легко растрескивается, что является одной из причин, препятствующих применению элемента. Для того чтобы «топ и вны» элементы можно было использовать в промышленности, необходимо иметь длительно работающие катализаторы, способные ускорить электродные процессы на воздушном и топливном электродах при умеренных температурах и давлениях. Кроме того, надо найти способы разделения электродных пространств, надежно предохраняющие от проникновения кислорода к отрицательному электроду и топлива к положительному электроду и, в то же время, не создающие большого внутреннего сопротивления элемента и др.

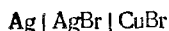
§ 11. Элементы «напряжения»

Современная радиотехника предъявляет требования на автономные источники электрической энергии с большим постоянством напряжения при очень малом отборе тока. Такие источники энергии служат, например, для подачи напряжения на сетки электронных устройств. Для этой цели были разработаны элементы с очень большим сроком службы.

Существуют элементы с катодом, изготовленным из пятиокиси ванадия, анодом—из кадмия и электролитом, представляющим собой вязкую пасту из аммоний—гликоль—бората, приготовленную смешением аммиака, этиленгликоля и борной кислоты. Такой элемент в герметичном исполнении имеет $E=1,05$ в, дает токи 10^{-6} а и имеет срок службы 10 лет.

Элементы с твердым электролитом удалось создать благодаря тому, что некоторые соли обладают заметной ионной электропроводностью в твердом состоянии. Так как такой электролит не может высохнуть и не вызывает коррозии электродов, то срок служ-

бы элементов исчисляется десятками лет. В качестве примера систем, используемых для элементов с твердым электролитом, можно привести:



Батарея из 127 последовательно включенных элементов отдает 95 в при токе 10^{-6} — 10^{-7} а. Ее емкость при весе 4,2 г и объеме $1,5 \text{ см}^3 \sim 1$ кулон.

§ 12. Элементы, основанные на превращении радиоактивного излучения в электрическую энергию

В последнее время были сделаны попытки создать источники электрической энергии за счет использования энергии радиоактивного излучения. Существуют три типа «атомных» элементов, различающихся по принципу действия. В элементах первого типа используется β -излучение какого-либо радиоактивного источника, например Sr^{90} . Излучающий электрод покрыт радиоактивным изотопом и окружен твердым диэлектриком (например, полистиролом), снаружи находится металлический шарообразный коллектор. Если проходит достаточно времени для накопления электронов, то такой элемент может дать напряжение до 10 000 в. Элемент способен отдавать токи только порядка 10^{-9} — 10^{-12} а. Ток зависит от количества используемого радиоактивного материала, применение значительных доз которого затруднено необходимостью защиты от радиации. Элементы допускают широкие колебания внешних условий (температуры, давления) и имеют срок службы 25 лет.

ТАБЛИЦА 76

Характеристики элементов, основанных на превращении радиоактивного излучения в электрическую энергию

Тип элемента	Источник энергии	Напряжение, в	Ток, а	Внутреннее сопротивление, ом	К. п. д., %
С использованием прямого заряда через твердый диэлектрик	Sr^{90} (50 милликюри)	10 000	10^{-11}	10^{13}	1
С использованием контактной разности потенциалов	Радиоактивный тритий	1,0—1,9	10^{-11}	10^8 — 10^{11}	0,01
С облучением перехода в полупроводниках (кремний)	Sr^{90} (250 милликюри)	0,2	10^{-5}	10^2 — 10^4	2,5

Второй тип элементов использует контактную разность потенциалов между двумя проводниками. Пластины из двуокиси свинца и алюминия помещены в пространство, заполненное газообразным радиоактивным тритием в смеси с аргоном или криптоном. Под действием излучения происходит ионизация газа с образованием заряженных ионных пар. Положительно и отрицательно заряженные ионы движутся к электродам под влиянием контактной разности потенциалов. При этом возникает электрический ток, который протекает через внешнюю нагрузку, и производит полезную работу. На каждую β -частицу образуется приблизительно 2000 ионных пар в газе и проходит около 100 электронов во внешней цепи. Напряжение такого элемента представляет собой контактную разность потенциалов и колеблется от 1 до 1,9 в, к. п. д. его низкий главным образом из-за малого поглощения газами радиоактивной радиации. Элемент способен отдавать токи порядка 10^{-9} — 10^{-11} а.

Элементы третьего типа основаны на использовании потока электронов, возникающего при бомбардировке β -частицами полупроводникового материала. Они обладают малым внутренним сопротивлением и способны отдавать токи до 10^{-5} а. Такие элементы имеют срок службы порядка нескольких недель, так как полупроводники (в частности кремний) изменяют свою структуру под действием излучения. В табл. 76 приведены основные показатели «атомных» элементов.

§ 13. Основные характеристики некоторых первичных элементов

По характеру работы современные первичные элементы в основном можно разделить на следующие группы:

1. Элементы «напряжения», работающие при отборе ничтожно малых токов в основном для радиоустройств.
2. Элементы «сухие» и герметичные, отдающие токи средней величины для питания различных приборов, освещения и т. п.
3. Элементы наливные и ампульные для кратковременного питания различных приборов токами от малых до очень больших.
4. Элементы стационарного типа для сигнальных устройств и связи. Потребление этих элементов постепенно сокращается.
5. Элементы со стандартным напряжением, являющиеся по существу не химическим источником энергии, а измерительным прибором. Потребление таких элементов (типа Кларка, Вестона и др.) очень невелико.

В табл. 77 приведены основные характеристики элементов второй, третьей и четвертой групп. Для сравнения в таблице помещены также сведения о вышедших из употребления элементах Даниеля—Якоби, Бунзена и Грене. В последнее время, как сказано выше, ведутся работы по созданию новой группы—топливных элементов для питания как стационарных установок, так и

Основные показатели некоторых первичных элементов

Элемент	Анод	Электролит	Катод	Э. д. с., в	Напряже- ние, в	Режим разряда	Удельная энергия, вт·мг/г		Примечание
							на г	на см ²	
Даниеля—Якоби	Zn	ZnSO ₄ ·CuSO ₄	Cu	1,09	1,07	Длительный ~300 часов	—	1,8	Батарея для кар- манного фонаря Стаканчиковый элемент разме- ром 57×57×132 мм
Вулкана	Zn	H ₂ SO ₄ ·HNO ₃	C	1,95	1,8	7-часовой	—	3,4	
Грене	Zn	H ₂ SO ₄ ·K ₂ Cr ₂ O ₇	C	2,0	1,7—1,8	3 »	—	3,2	
Лекланше (сухой) МЦ	Zn	NH ₄ Cl·ZnCl ₂	MnO ₂	1,55—1,65	1,1—1,25	2 »	0,46	0,9	
						12 »	2,8	4,6	
Марганцево-магний	Mg	MgBr ₂	MnO ₂	1,8—2,0	1,3—1,5	Длительный (~150 час.)	3	4,6	Галетные бат- реи
МОЭ	Zn	KOH	CuO	0,9	0,65	Длительный (~100 час.)	5,8	12	
Оксио-ртутный	Zn	KOH	HgO	1,34	1,30 1,10	500-часовой	3,1	2,1	
Свинцово-цинковый (ам- пульный)	Zn	H ₂ SO ₄	PbO ₂	2,2	1,9	127 » 11 »	7 4,1	28 18	
						5-минутный 2-часовой	1,6 3	4,85 9,4	

Элемент	Анод	Электролит	Катод	Э. д. с., в	Напряже- ние, в	Режим разряда	Удельная энергия, вт·мин		Примечание
							на г	на см ²	
Свинцово-кадмиевый (ампульный)	Cd	H ₂ SO ₄	PbO ₂	2,2	1,9	5-минутный 36 »	1,2 1,8	2,5 4,0	
Свинцовый с хлорной кислотой (ампульный)	Pb	HClO ₄	PbO ₂	2,0	1,7	8 » 6-часовой	1,32 2,76	3,5 7,0	
Серебряно-магние- вый (наливной с хлори- стым серебром)	Mg	MgCl ₂	AgCl	1,8	1,3—1,6	6-минутный 2-часовой	2,4 3,3	2,6 3,7	
Медно-магние- вый (наливной)	Mg	MgCl ₂	Cu ₂ Cl ₂	1,8	1,1—1,3	4 »	2,4	5,0	
Серебряно-цинковый (ампульный с окисью серебра)	Zn	KOH	AgO	1,85	1,4—1,5	10-минутный	4,2	12	
Воздушно-цинковый «ВДЦ»	Zn	NH ₄ Cl	O ₂	1,3	1,0—1,15	800-часовой (00 »	4,6 3,2	5,7 4,0	«Сухой» элемент
	Zn	KOH	O ₂	1,4	1,1	330 » 1000 »	3,6 6,2	4,4 7,6	
	Zn	NH ₄ Cl	MnO ₂ O ₂	1,4—1,5	1,1	1000 »	3,3	6,3	
Марганцево-воздушно- цинковый «ВМЦ»	Zn	NH ₄ Cl	MnO ₂ O ₂	1,4—1,5	1,1	1000 »	3,3	6,3	

движущихся устройств. К оценке их удельных характеристик надо подходить особо, так как активные материалы здесь не заключены в элементе, а подаются извне.

ЛИТЕРАТУРА К ЧАСТИ V

- Аккумуляторы, сборник работ НИИАИ, 1961.
Вайнел Дж. В., Аккумуляторные батареи, ИЛ, 1947.
Дасоян М. А., Химические источники тока, Госэнергоиздат, 1961.
Калайда Т. П., Химические источники электрической энергии для авиации, ЛКВВИА имени А. Ф. Можайского, 1958.
Морозов Г. Г., Гантман С. А., Химические источники тока для питания средств связи, Воениздат, 1949.
Morhouse C. K., Glicksmann R., Losier G. S., Proceedings of the IRE, август 1958, 1462.
Сборник работ по аккумуляторам, НИИАИ ЦБТИ электропромышленности, 1958.
Технология производства аккумуляторов, ЦИПТИ электротехнической промышленности и приборостроения, 1960.
Электрические аккумуляторы, ЦБТИ НИИ электропромышленности, 1959.
-

ЧАСТЬ ШЕСТАЯ

ПРИМЕРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Приведенные здесь примеры представляют собой максимально упрощенные схемы расчетов к основным разделам прикладной электрохимии. Предлагаемый ход расчетов является лишь одним из возможных. Ряд важных технических коэффициентов в примерах является заранее заданным (например, плотности тока, выходы по току и др.). Значение таких коэффициентов взято близким к действительности, но при реальном проектировании они должны быть уточнены и обоснованы статистическими данными для действующих предприятий, а также местными условиями в выбранной точке строительства (стоимость электроэнергии и др.).

Предварительные, ориентировочные расчеты дают представление об основных параметрах проектируемой установки и служат основой для первой стадии проекта—технического задания.

Пример 1. *Определение основных параметров электролизного отделения для рафинирования меди с производительностью 30 000 т в год.*

Годовой фонд рабочего времени оборудования. Принимая, что работа ведется в течение всего года круглосуточно, и учитывая, что простой ванн вследствие загрузки, ремонта, перерывов подачи тока составляет 5%, годовой фонд рабочего времени оборудования будет равен:

$$T = 365 \cdot 24 \cdot 0,95 = 8322 \text{ часа}$$

Определение числа ванн и электродов. Общая сила тока (во всех ваннах) при выходе по току, равном 90%, составит:

$$I = \frac{30\,000\,000 \cdot 0,90}{1,186 \cdot 0,9 \cdot 8322} = 3\,377\,000 \text{ а}$$

где 1,186—число граммов меди, выделяющееся при прохождении 1 а-ч.

Для определения числа ванн следует задаться силой тока в одной ванне. При выборе этой силы тока руководствуются статистическими данными, а также необходимостью получения стандартных характеристик для источников тока.

Учитывая крупный масштаб производства, выбираем силу тока на ванну 10 000 а. Число ванн при этом будет:

$$N = \frac{3\,377\,000}{10\,000} = 338 \text{ шт.}$$

На основании экономических подсчетов находим плотность тока 180 а/м².

Исходя из этого, определяем поверхность электродов:

$$S = \frac{10\,000}{180} = 55,5 \text{ м}^2$$

Задаемся размером электрода (катода): высота $h=1,0$ м, ширина $l=0,9$ м. Тогда площадь катода

$$2 \cdot 1,0 \cdot 0,9 = 1,8 \text{ м}^2$$

а число катодов, предполагая, что крайние электроды—катоды, будет:

$$\frac{55,5}{1,8} + 1 = 32 \text{ шт.}$$

Определение размера ванн. Принимая толщину загружаемых анодов 40 мм и расстояние поверхности анода от поверхности катода 50 мм, а также расстояние крайних катодов от концов ванны в 100 мм, определяем внутреннюю длину ванны:

$$L_1 = (40 + 50 + 50) \cdot 31 + 2 \cdot 100 = 4\,540 \text{ мм} = 4,54 \text{ м}$$

Ширина ванны определится шириной катода и расстоянием краев катода от продольных стенок ванны:

$$L_2 = 900 + 100 \cdot 2 = 1\,100 \text{ мм} = 1,1 \text{ м}$$

Глубина ванны определяется высотой катода, расстоянием от верхнего края ванны и расстоянием нижнего края катода от дна ванны (до верхнего края ванны берется обычно 100 мм, а до дна ванны 150—200 мм, так как требуется пространство для шлама). Глубина составит:

$$H = 1000 + 100 + 150 = 1\,250 \text{ мм} = 1,25 \text{ м}$$

Подбор источника тока. Сначала определяем общее напряжение на ваннах электролизного отделения. На одной рафинировочной ванне принимаем напряжение 0,3 в, а на всех:

$$E = 338 \cdot 0,3 = 101,4 \text{ в}$$

Учитывая, что превышение анодного выхода по току над катодным составляет 1%, устанавливаем 4 регенерационные ванны (1% от общего числа ванн) с напряжением по 2,5 в:

$$E_1 = 101,4 + (2,5 \cdot 4) = 111,4 \text{ в}$$

Принимаем падение напряжения в шинах равным 4% от общего напряжения:

$$E_2 = 111,4 + (111,4 \cdot 0,04) = 115,9 \text{ в}$$

Выбираем стандартный мотор-генератор на 10 000 а и 120 в

Определение производительности насоса для циркуляции раствора. На основании статистических данных принимаем подачу раствора 5 л/мин на 1 м³ объема ванны (объем, заполняемый раствором).

Объем ванны: $4,54 \cdot 1,1 \cdot 1,15 = 5,75 \text{ м}^3$. Ванны устанавливаем каскадом в две ступени. Затем находим производительность насоса:

$$V = 5,75 \cdot \frac{338}{2} \cdot \frac{5 \cdot 60}{1000} = 291,5 \text{ м}^3/\text{час}$$

Уровень раствора в напорном баке составляет 2,5 м над уровнем электролита в ваннах; уровень электролита в сливном баке на 2,5 м ниже дна ванн; высота ванны 1,25 м. Высота подъема раствора составит: $2,5 + 1,25 + 2,5 = 6,25 \text{ м}$. При плотности раствора 1,25 г/см³ величина напора будет равна:

$$6,25 \cdot 1,25 = 7,8 \text{ м вод. ст.}$$

Определение расхода энергии на 1 т меди. Среднее напряжение на ваннах с учетом потерь составляет:

$$E_{\text{ср}} = \frac{115,2}{342} = 0,34 \text{ в}$$

Расход энергии постоянного тока:

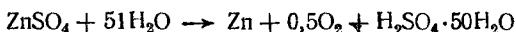
$$W_{\text{п}} = \frac{1\,000\,000 \cdot 0,34}{1,186 \cdot 0,9 \cdot 1000} = 318 \text{ квт-ч}$$

Расход энергии переменного тока (учитывая потери на преобразование):

$$W_{\text{пер}} = \frac{318}{\eta,8} = 398 \text{ квт-ч/т}$$

Пример 2. Расчет количества тепла, выделяющегося в ванне при электролитическом получении цинка.

Ванна работает при силе тока $I = 10\,000 \text{ а}$ и напряжении $E = 3,4 \text{ в}$. Выход по току для цинка $\eta = 80\%$, концентрация H_2SO_4 в вытекающем отработанном электролите 80 г/л, концентрация цинка в притекающем свежем электролите 118 г/л. Суммарная химическая реакция процесса разложения ZnSO_4 следующая:

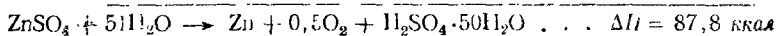
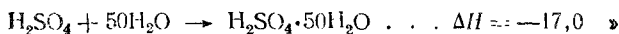
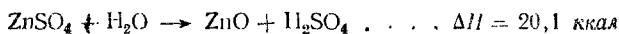


(50H₂O примерно соответствует разбавлению H₂SO₄ в вытекающем растворе. Теплотой разбавления ZnSO₄ пренебрегаем).

Кроме основной реакции, в ванне идет побочный процесс:



Определение теплового эффекта основной реакции:



Определение поглощения тепла химическими реакциями, протекающими в ванне в течение 1 часа. За 1 час выделится:

$$10\,000 \cdot 0,8 \cdot 1,219 = 9760 \text{ г Zn}$$

где 1,219—число граммов Zn, выделяющееся при прохождении 1 а-ч.

Воды разложится:

$$10\,000 \cdot 0,2 \cdot 0,336 = 672 \text{ г}$$

где 0,336—число граммов воды, разлагающейся при прохождении 1 а-ч.

При выделении цинка тепла поглотится:

$$\frac{9760}{65,4} \cdot 87,8 = 13\,100 \text{ ккал}$$

При разложении воды тепла поглотится:

$$\frac{672}{18} \cdot 68,3 = 2\,510 \text{ ккал}$$

Таким образом, в течение 1 часа тепла поглотится:

$$13\,100 + 2\,510 = 15\,610 \text{ ккал}$$

Определение разности подведенного и поглощенного тепла.
В течение 1 часа к ванне подводится:

$$Q = 0,864 \cdot 10\,000 \cdot 3,4 = 29\,400 \text{ ккал}$$

На нагревание ванны расходуется:

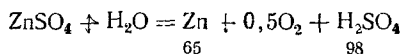
$$Q_1 = 29\,400 - 15\,610 = 13\,790 \text{ ккал}$$

Определение условий охлаждения. Если необходимо поддерживать температуру электролита не выше 40° и охлаждающая вода имеет температуру 15°, а вытекающая 35°, то примерное ко-

личество воды, поступающей в холодильник ванны (без учета тепловых потерь от лучеиспускания, конвекции и испарения):

$$P = \frac{13\,790}{(35 - 15) \cdot 1000} = 0,689 \text{ м}^3/\text{час на 1 ванну}$$

Определим количество тепла, которое можно снять за счет централизованного охлаждения питающего электролита. В вытекающем растворе содержится 80 г/л H_2SO_4 , что соответствует извлечению цинка из 1 л раствора:



Из уравнения реакции следует, что

$$\begin{array}{lcl} 98 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{соответствуют} & 65 \text{ г } \text{Zn} \\ 80 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{»} & x \text{ г } \text{Zn} \end{array}$$

откуда:

$$x = \frac{80 \cdot 65}{98} = 53 \text{ г } \text{Zn}$$

Количество раствора, подаваемого в 1 час в 1 ванну, составит:

$$V = \frac{9760}{53} = 184 \text{ л свежего раствора в 1 час}$$

Если охлаждать притекающий раствор до 20° , то можно при его помощи поглотить тепла:

$$184 \cdot (40 - 20) = 3680 \text{ ккал}$$

(считая, что теплоемкость раствора равна единице).

Количества тепла, поглощаемого охлажденным до 20° электролитом, недостаточно, но это позволяет соответственно сократить расход охлаждающей воды.

Пример 3. Составление материального баланса процесса рафинирования сплава.

Определить расход серебряного сплава, подлежащего химическому растворению, для корректирования электролита при рафинировании дельного серебра. Расчет ведется на 100 кг катодного серебра. Рафинируется сплав, имеющий состав 86,5% Ag и 13,5% Cu. Катодный выход по току 95%; анодный—100%.

Для выделения 100 кг чистого Ag на катоде при $\eta=95\%$ требуется:

$$\frac{100 \cdot 1000}{4 \cdot 0,25 \cdot 0,95} = 26\,150 \text{ а-ч}$$

На растворение 1 кг анодов, содержащих 86,5% Ag, при 100 % выходе по току нужно:

На 865 г Ag	...	865 : 4,025 = 215 а-ч
» 135 » Cu	...	135 : 1,186 = 114 »
		Всего 329 а-ч

При осаждении 100 кг Ag на катоде анодно растворится:

$$\frac{26\ 150}{329} = 79,5 \text{ кг сплава, содержащего 86,5\% Ag}$$

или

$$79,5 \cdot 0,865 = 68,7 \text{ кг чистого Ag}$$

Разница $100 - 68,7 = 31,3$ кг Ag должна быть пополнена за счет химического растворения сплава, количество которого:

$$P = \frac{31,3}{86,5} \cdot 100 = 36,2 \text{ кг}$$

Полученный раствор добавляется постепенно к электролиту, что позволяет поддерживать в нем постоянную концентрацию серебра.

Пример 4. *Определение экономической плотности тока электрохимического процесса.*

В стоимости передела некоторого производства расход на электроэнергию увеличивается прямо пропорционально плотности тока и составляет при $D_x = 130 \text{ а/м}^2$ и стоимости 1 квт-ч 2 коп.:

$$2200 \cdot 2 = 44 \text{ руб/т}$$

Расходы на амортизацию оборудования и накладные расходы обратно пропорциональны плотности тока и составляют при 130 а/м^2 150 руб/т. Зарплата и материалы пропорциональны количеству готового продукта, т. е. на единицу продукции составляют постоянную величину и не зависят от плотности тока. Требуется определить наивыгоднейшую плотность тока. Расход на электроэнергию при различных плотностях тока будет:

Плотность тока x , а/м ²	Стоимость энергии Y_1 , руб/т
При 130 . . .	44
» 260 . . .	88
» 390 . . .	132

Между плотностью тока и расходом на энергию существует линейная зависимость. Постоянным является отношение:

$$\frac{x}{Y_1} = \frac{130}{44} = 2,95$$

Уравнение прямой (рис. 272) будет:

$$Y_1 = \frac{1}{2,95} x$$

Расход на амортизацию и накладные расходы составит:

Плотность тока x , a/m^2	Расходы на 1 т Y_2 , руб/т
При 130 . . .	150
» 260 . . .	75
» 390 . . .	50

Постоянным является произведение $xY_2 = 130 \cdot 150 = 19\,500$. Зависимость стоимости этих расходов от плотности тока выражается уравнением:

$$Y_2 = \frac{19\,500}{x}$$

Суммарное изменение стоимости передела от плотности тока будет:

$$Y = Y_1 + Y_2 = \frac{x}{2,95} + \frac{19\,500}{x}$$

Приведем исследование суммарной кривой, для чего возьмем первую производную:

$$Y' = \frac{1}{2,95} + \frac{19\,500}{x^2}$$

и приравняем ее к нулю:

$$0 = \frac{1}{2,95} + \frac{19\,500}{x^2}$$

откуда

$$x = \mp \sqrt{2,95 \cdot 19\,500} = \mp 240 \text{ а/м}^2$$

отрицательное значение, не имеющее реального смысла, отбрасываем.

Берем вторую производную

$$Y'' = \frac{2 \cdot 19\,500}{x^3}$$

при подстановке значения $x=240$ получаем значение $Y > 0$, следовательно, при $D_k = 240 \text{ а/м}^2$ мы будем иметь минимальную стоимость передела, составляющую по изучаемым статьям:

$$Y = \frac{240}{2,95} + \frac{19\,500}{240} = 81 + 81 = 162 \text{ руб/т}$$

Пример 5. Определение основных параметров установки для хромирования.

На установке необходимо произвести декоративное хромирование прямоугольных плиток размером: $1 \times 1 \times 0,125$ дм. Толщина слоя хрома на плитке 0,001 мм. Годовая программа 950 000 плиток. Предположим, что в год получаем 1% брака. Тогда годовая программа составит: $950\,000 + 9500 \approx 960\,000$ плиток.

Определение фонда рабочего времени оборудования. Предполагаем, что работу производят в две смены по 7 час. В предпраздничные дни рабочий день сокращается на один час. Простои составляют 4,5% от рабочего времени (ремонт, очистка ванн и др.). Таким образом получаем:

$$\begin{aligned} 365 - 52 - 6 &= 307 \text{ рабочих дней в году} \\ 307 \cdot 7 \cdot 2 &\approx 4300 \text{ рабочих часов} \\ 56 \cdot 1 \cdot 2 &= 112 \text{ сокращенная продолжительность пред-} \\ &\quad \text{праздничных дней (в часах)} \end{aligned}$$

Рабочее время оборудования составит:

$$4300 - 112 = 4188 \text{ час.}$$

На капитальный ремонт и неизбежные простои затрачивается времени:

$$4180 \cdot 0,045 = 188 \text{ час.}$$

Следовательно, чистого рабочего времени оборудования получим:

$$4188 - 188 = 4000 \text{ час.}$$

Составление баланса напряжения на ванне и выбор источника тока. Часовая программа составляет: $960\,000 : 4000 = 240$ шт. Поверхность одной детали: $(1 \cdot 2) + (0,125 \cdot 4) = 2,5$ дм². Поверхность, покрываемая за 1 час: $240 \cdot 2,5 = 600$ дм².

Определяем время экспозиции. 1 мк покрытия на площади в 1 дм² имеет объем:

$$100^3 \cdot \frac{1}{1000} = 10 \text{ мм}^3$$

Плотность хрома равна 7 г/см^3 ; хромовое покрытие толщиной в 0,001 мм на 1 дм² имеет вес: $10 \cdot 7 = 70 \text{ мг}$.

Хромирование проводим в электролите следующего состава: 250 г/л CrO_3 ; 2,5 г/л H_2SO_4 . Процесс проводят в следующих условиях: $D_k = 7 \text{ а/дм}^2$, температура 40° и выход по току 13%.

Анодную плотность тока берем несколько ниже катодной ($D_a = 5 \text{ а/дм}^2$).

При выбранных условиях электролиза за 1 час на 1 дм² осаждается: $7 \cdot 0,13 \cdot 0,323 = 0,29 \text{ г}$ хрома.

Продолжительность электролиза (время экспозиции) будет:

$$0,07 : 0,29 = 0,25 \text{ часа, или } 15 \text{ мин.}$$

На выгрузку и загрузку подвесок берем 5 мин. Продолжительность операции $15 + 5 = 20$ мин.

Следовательно, при выбранном режиме в течение 1 часа можно провести:

$$\frac{60}{20} = 3 \text{ операции}$$

Должно одновременно покрываться:

$$\frac{600}{3} = 200 \text{ дм}^2$$

При выбранной плотности тока требуется сила тока: $200 \cdot 7 = 1400 \text{ а}$.

На бесполезное хромирование подвесок будет затрачиваться 5% тока. Полная амперная нагрузка составляет: $1400 + 1400 \cdot 0,05 = 1470 \text{ а}$.

Для составления баланса напряжения находим по литературным источникам значения потенциалов анода и катода при соответствующих плотностях тока:

$$\begin{aligned} \text{При } D_k &= 7 \text{ а/дм}^2 \\ D_a &= 5 \text{ а/дм}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_k &= -0,8 \text{ в} \\ \varphi_a &= -2,2 \text{ в} \end{aligned}$$

Удельную электропроводность электролита принимаем: $\kappa = 0,6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, расстояние катод—анод берем 15 см. Столб электролита сечением 1 дм² и длиной 1,5 дм будет иметь сопротивление:

$$R = \frac{l}{\kappa \cdot S} = \frac{15}{100 \cdot 0,6} = 0,25 \text{ ом}$$

Средняя плотность тока в электролите:

$$D_{\text{ср}} = \sqrt{7 \cdot 5} \approx 6 \text{ а/дм}^2$$

Падение напряжения в электролите будет:

$$IR = 6 \cdot 0,25 = 1,50 \text{ в}$$

Газонаполнение увеличивает потери напряжения в электролите на 20%: $1,50 + (1,50 \cdot 0,2) = 1,8 \text{ в}$.

Напряжение на ванне составит:

$$E = 2,2 - (-0,8) + 1,8 = 4,8 \text{ в}$$

Потери в контактах составляют 10%—0,48 в.

Напряжение на ванне будет: $4,8 + 0,48 = 5,28$ в.

Принимаем потери в шинах 10% (0,52 в).

Таким образом, напряжение на генераторе составит:

$$5,28 + 0,52 = 5,8 \text{ в}$$

На основании подсчетов силы тока и баланса напряжения выбираем низковольтный мотор-генератор Н. Д. Ш 1500/750 а при 6/12 в.

Определение размеров ванны. Расчет ведут из предположения, что заданная программа может быть выполнена в одной ванне. Конструкцию подвески выбирают в виде вертикального стержня

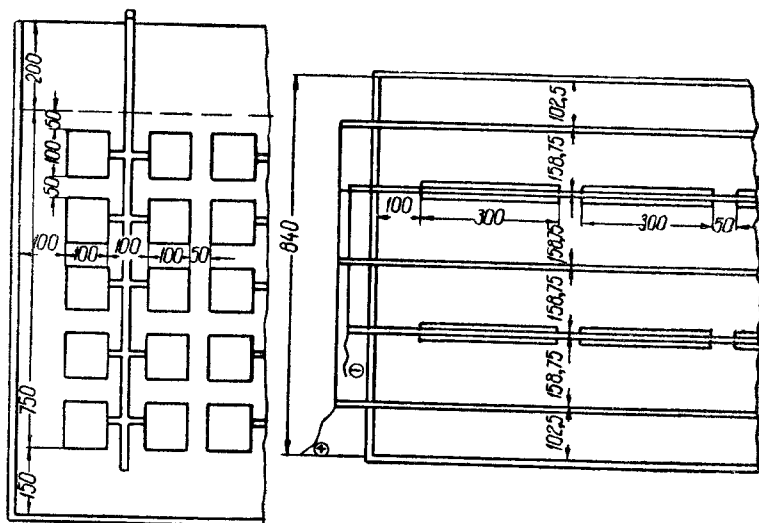


Рис. 273. Расположение в ванне подвесок с деталями.

с крюком для подвешивания на штанге (крюк может иметь винтовой зажим). На стержне имеется 5 горизонтальных поперечных реек с пружинными зажимами для закрепления деталей. Всего на одной подвеске укрепляют 10 деталей. Подвеска, кроме зажимов, изолирована эбонитом. Как было показано, часовая программа составляет 240 деталей. В течение 1 часа проводят 3 операции или:

$$\frac{240}{3} = 80 \text{ деталей одновременно}$$

Следовательно, в одну загрузку используют: $80 : 10 = 8$ подвесок.

Ванну выбираем с двумя катодными и тремя анодными штангами. Подвески располагают по 4 шт. на каждой катодной штанге (рис. 273).

Длина ванны составит:

$$L_1 = (300 \cdot 4) + (50 \cdot 3) + (100 \cdot 2) = 1550 \text{ мм}$$

Ширина:

$$L_2 = (150 \cdot 4) + (100 \cdot 2) + (12,5 \cdot 2) + (5 \cdot 3) = 840 \text{ мм}$$

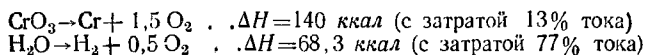
и глубина:

$$h = (100 \cdot 5) + (50 \cdot 4) + 200 + 50 + 150 = 1190 \text{ мм}$$

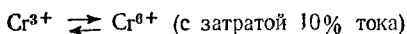
Ширина ванны вполне допускает удобное обслуживание катодных штанг. Отношение ширины к длине не выходит за пределы рекомендуемых значений 1 : 1,5 или 1 : 2. Высота ванны, учитывая наличие в цехе решетчатого рабочего пола, не вызывает возражений.

Следовательно, заданная программа выполнима в одной ванне указанных размеров.

Подсчет количества тепла, выделяющегося при электролизе. При хромировании протекает процесс:



Безрезультатное восстановление и обратное окисление:



В течение часа ванна работает непрерывно 45 мин. (15 мин. затрачивается на загрузку и выгрузку), сила тока 1470 а, за 1 час протекает:

$$1470 \cdot 0,75 = 1102,5 \text{ а-ч}$$

При этом выделяется хрома

$$1102,5 \cdot 0,13 \cdot 0,323 = 46,3 \text{ г}$$

где 0,323—количество граммов хрома, выделяющееся при прохождении 1 а-ч.

На этот процесс будет поглощено тепла:

$$\frac{46,3 \cdot 140}{52} = 124 \text{ ккал}$$

За то же время разложится воды

$$1102,5 \cdot 0,77 \cdot 0,336 = 285 \text{ г}$$

на что потребуется:

$$\frac{285 \cdot 68,3}{18} = 1080 \text{ ккал}$$

Всего на выделение хрома и разложение воды потребуется:

$$124 + 1080 = 1204 \text{ ккал}$$

Напряжение на ванне за вычетом потерь в шинах и контактах:
 $E = 4,8 \text{ в.}$

Количество подводимого тепла:

$$Q = 0,864EI\tau = 0,864 \cdot 4,8 \cdot 1470 \cdot 0,75 = 4572 \text{ ккал}$$

За вычетом тепла, поглощенного реакциями, выделится:

$$Q_1 = 4572 - 1204 = 3368 \text{ ккал}$$

Расчет шин. Располагая ванну на расстоянии 8,0 м от генератора и принимая потерю напряжения в шинах 0,5 в, получаем необходимое сечение медных шин:

$$S = \frac{2II}{ce} = \frac{2 \cdot 8 \cdot 1470}{57 \cdot 0,5} = 830 \text{ мм}^2$$

Полученное сечение проверяем по таблицам на допустимую нагрузку* и находим силу тока. Она равна 1760 а.

Следовательно, сечение приемлемо.

При расположении ванны на расстоянии 30 м от источника тока получаем для той же потери напряжения 0,5 в:

$$S_1 = \frac{2 \cdot 30 \cdot 1470}{57 \cdot 0,5} = 3090 \text{ мм}^2$$

Таким образом, ванны, потребляющие большие токи, необходимо располагать близко к источнику питания.

Пример 6. *Определение основных параметров электролизного отделения для получения алюминия производительностью 50 000 т в год.*

Для расчета принимаем следующие условия:

- 1) конструкция ванны с самообжигающимся анодом на силу тока 50 000 а;
- 2) выход по току 89%;
- 3) выход металла по энергии 62 г Al на 1 квт-ч;
- 4) потери Al при переплавке 2%;
- 5) простой ванн на капитальный ремонт и пр. 3%.

Фонд рабочего времени. Годовой фонд рабочего времени оборудования:

$$365 \cdot 24 - 365 \cdot 24 \cdot 0,03 \approx 8500 \text{ час.}$$

* Я. В. Вайнер и др., Справочник гальванотехника, Машгиз, 1951, стр. 329.

Учитывая потери при переплавке, производительность в 1 час должна быть:

$$\frac{51\,000\,000}{8500} = 6000 \text{ кг Al}$$

При выходе по току 89% на 1 а-ч выделяется:

$$0,335 \cdot 0,89 = 0,3 \text{ г Al}$$

Ванна на 50 000 а даст за 1 час:

$$\frac{50\,000 \cdot 0,3}{1000} = 15 \text{ кг Al}$$

Для выполнения годовой программы необходимое число ванн будет:

$$6000 : 15 = 400 \text{ шт.}$$

Среднее напряжение на ванне:

$$E = \frac{1000 \cdot 0,335 \cdot 0,89}{62} = 4,80 \text{ в}$$

Составление баланса напряжения на ванне. В среднее напряжение на ванне входит постоянная величина напряжения разложения, равная 1,7 в.

Частоту анодных вспышек принимаем равной 1 вспышке за 2 суток, продолжительность 6 мин., повышение напряжения при вспышке 30 в. Среднее повышение напряжения от вспышек:

$$\frac{6 \cdot 30}{2 \cdot 24 \cdot 60} = 0,06 \text{ в}$$

За вычетом напряжения разложения и повышения напряжения от вспышек оставшая часть напряжения приходится на падение его в электролите и контактах:

$$4,80 - 1,70 - 0,06 = 3,04 \text{ в}$$

Исходя из практических данных из этой величины на внешние (не «греющие») контакты и проводники приходится 12%;

$$3,04 \cdot 0,12 = 0,36 \text{ в}$$

На внутренние греющие контакты и проводники—20%:

$$3,04 \cdot 0,2 = 0,61 \text{ в}$$

Остальная часть падения напряжения определяется потерями в электролите:

$$3,04 - 0,36 - 0,61 = 2,07 \text{ в}$$

Баланс напряжения:

Напряжение разложения	1,70
Падение напряжения в электролите	2,07
Внешние негреющие проводники и контакты	0,36
Внутренние греющие проводники и контакты	0,61
Среднее повышение напряжения от вспышек	0,06
Всего	4,80

Выбор источника тока. Напряжение, применяемое на сериях последовательно включенных ванн для алюминиевых заводов, находится в пределах 400—800 в. Источниками постоянного тока являются ртутные выпрямители, имеющие при напряжениях выше 400 в более высокий к. п. д., чем мотор-генераторы.

Среднее напряжение на ванне составляет 4,8 в, следовательно, на последовательно включенных 400 ваннах напряжение будет:

$$400 \cdot 4,80 = 1920 \text{ в}$$

Разбиваем ванны на серии по 134 шт., при этом общее число ванн увеличивается на 2 шт. (запас):

$$134 \cdot 3 = 402 \text{ шт.}$$

Из практических данных следует, что при выбранном числе ванн в серии маловероятно одновременное возникновение вспышек более чем в двух ваннах, напряжение при этом будет следующее:

$$132 (4,8 - 0,06) + 2 \cdot 30 = 685 \text{ в}$$

Минимальное напряжение при отсутствии вспышек составит:

$$134 (4,8 - 0,06) = 635 \text{ в}$$

Следовательно, необходима группа ртутных выпрямителей, обеспечивающая силу тока 50 000 а в пределах напряжения 635—685 в.

Определение основных размеров ванны. Для ванны с самообжигающимся электродом на выбранную силу тока можно, на основании опыта, выбрать анодную плотность тока 0,9 а/см².

Наибольшая ширина самообжигающегося анода не должна превосходить 1,9 м. Отношение длины к ширине 2—3. Поперечное сечение анода нашей ванны:

$$S_a = \frac{50\,000}{0,9} = 55\,550 \text{ см}^2$$

Ширину анода берем 150 см, тогда длина:

$$l = \frac{55\,550}{150} = 370 \text{ см}$$

Определяем внутренние размеры ванны: принимаем расстояние между электродами и стенками ванны 550 мм, тогда длина ванны: $L_1 = 3700 + 2 \cdot 550 = 4800$ мм, ширина ванны: $L_2 = 1500 + 2 \cdot 550 = 2600$ мм.

Глубина ванны складывается из следующих величин:

	в мм
Слой алюминия на дне	70—80
Межполюсное расстояние	50—60
Глубина погружения анода	70—80
Корка электролита у краев ванны	60—70
Расстояние до верхнего края ванны	150—110
Всего	400

Составление теплового баланса. Приход тепла:

1. Тепло, выделяющееся при электролизе:

$$Q = 0,864 \cdot 50\,000 (4,8 - 0,36) \approx 190\,900 \text{ ккал}$$

2. Сгорание анодов: в 1 час выделяется 15 кг Al и 13,3 кг O_2 , состав газа 50% CO + 50% CO_2 . При этом составе за 1 час получается 277 г-мол CO + 277 г-мол CO_2 *:

$$\begin{array}{l} \text{Тепло, выделяющееся при образовании } CO_2 : 277 \cdot 97,650 \approx 27\,050 \text{ ккал} \\ \text{» » » » } CO : 277 \cdot 68,220 \approx 18\,900 \text{ ккал} \end{array}$$

Общий приход тепла составит:

$$190\,900 + 27\,050 + 18\,900 = 236\,850 \text{ ккал}$$

Расход тепла:

1. Разложение Al_2O_3 (28,3 кг/час; теплота разложения 392 750 ккал/кг-мол)

$$\frac{28,3 \cdot 392\,750}{102} = 107\,100 \text{ ккал}$$

2. Нагревание Al_2O_3 :

$$28,3 \cdot 0,24 (950 - 20) \approx 6300 \text{ ккал}$$

3. Нагревание и расплавление криолита при расходе его, равном 10% от количества Al:

$$1,5 \cdot 0,35 (950 - 20) + 1,5 \cdot 79 \approx 600 \text{ ккал}$$

Таким образом, на реакции, протекающие в ванне, и на нагревание материалов расходуется:

$$107\,100 + 6300 + 600 = 114\,000 \text{ ккал}$$

* В одном молекулярном объеме смеси газов содержится $1/2$ мол. об. CO и $1/2$ мол. об. CO_2 или $8 + 16 = 24$ г O_2 : $13\,300 : 24 = 554$ мол. об. смеси газов.

4. Лучеиспускание, конвекция, потери с газами (по разности) составят 122 850 ккал.

Следовательно, общий расход тепла будет:

$$114\,000 + 122\,850 = 236\,850 \text{ ккал}$$

Приход тепла		Расход тепла	
	в ккал		в ккал
1. Тепло, выделяющееся при электролизе	190 900	1. На разложение Al_2O_3 . . .	107 100
2. Тепло, полученное от сгорания анодов	45 950	2. » нагревание Al_2O_3 . . .	6 300
		3. » » криолита . . .	600
		4. Лучеиспускание и др. . .	122 850
Всего	236 850	Всего	236 850

Пример 7. Определение основных параметров установки для электролитического получения надсерной кислоты с целью производства 2000 т в год 85%-ной H_2O_2 .

Определить основные параметры установки для электролитического получения надсерной кислоты из расчета производства 2000 *t* в год 85%-ной H_2O_2 .

Задаемся: выходом по укреплению H_2O_2 90%;

выходом по гидролизу 80%;

ВЫХОДОМ ПО ТОКУ 85%.

Для выполнения программы надо получить в переводе на 100%-ный продукт:

$$2000 \cdot 0,85 = 1700 \text{ м } 100\% \text{-ной } \text{H}_2\text{O}_2$$

В отделение укреплени́я нужно подать 30 %-ной H_2O_2 в переводе на 100 %-ный продукт:

$$\frac{1700}{0.9} = 1888 \text{ m}$$

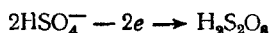
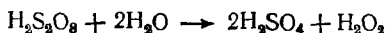
или

$$\frac{1888}{0.3} = 6290 \text{ м } 30\text{-ной } \text{H}_2\text{O}_2$$

Отделение гидролиза должно получить персульфатных растворов, содержащих в переводе на 100%-ную H_2O_2 :

$$\frac{1888}{0.8} = 2360 \text{ m}$$

Рассчитаем количество ампер-часов, необходимое для получения перекиси водорода:



При прохождении 2.26,8 а-ч выделяется 34 г H_2O_2
 » » х » » 1000 » »

отсюда

$$x = \frac{1000 \cdot 53,6}{34} = 1576 \text{ а-ч/кг } \text{H}_2\text{O}_2$$

На получение 2360 т 100%-ной H_2O_2 расходуется:

$$2360 \cdot 1000 \cdot 1576 = 3\,719\,360\,000 \text{ а-ч}$$

Так как выход по току равен 85%, то потребуется:

$$\frac{3\,719\,360\,000}{0,85} = 4\,375\,710\,000 \text{ а-ч}$$

Электролизный цех работает без перерывов круглый год. Рабочее время оборудования составит

$$365 \cdot 24 = 8760 \text{ час.}$$

учитывая, что 5% времени оборудование будет в ремонте

$$8760 \cdot 0,05 = 438 \text{ час.}$$

находим фонд рабочего времени оборудования:

$$8760 - 438 = 8322 \text{ часа}$$

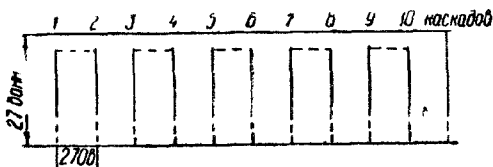
Условная сила тока из расчета на одну ванну:

$$\frac{4\,375\,710\,000}{8322} = 525\,800 \text{ а}$$

На основании практических данных выбираем нагрузку на одну ванну 2000 а. Число ванн при этом будет:

$$\frac{525\,800}{2000} = 262,9 \text{ шт.}$$

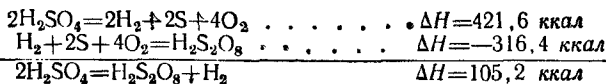
Округляем число ванн до 270 шт. Располагаем ванны по 27 шт. в каскаде, всего, следовательно, 10 каскадов:



Напряжение на одной ванне 4,5 в, потери в шинах и контактах принимаем 10%. Следовательно, напряжение на ванне должно быть: $4,5 + 0,45 \approx 5$ в. На каждом каскаде из 27 ванн напряжение составит: $27 \cdot 5 = 135$ в. Включаем последовательно два каскада в одну серию с напряжением: $135 \cdot 2 = 270$ в. Выбираем для питания

ванн два ртутных выпрямителя по 6000 а при 300 в. Выпрямители включаем параллельно на общие шины.

Количество охлаждающей воды. Напряжение на ванне 4,5 в. Напряжение разложения определяем по тепловому эффекту реакций:



$$E_{\text{разл}} = \frac{\Delta H}{n \cdot 23} = \frac{105,6}{2 \cdot 23} = 2,2 \text{ в}$$

$$Q = 0,86 \cdot 2000 (4,5 - 2,2 \cdot 0,85 - 1,48 \cdot 0,15)^* = 4128 \text{ ккал} \approx 4000 \text{ ккал}$$

Задаемся температурой анолита 19°, при этом охлаждающая вода не должна нагреваться выше 15°, предполагаем, что температура поступающей воды 10°. Находим, что каждый 1 м³ охлаждающей воды уносит:

$$1000 (15 - 10) = 5000 \text{ ккал}$$

Охлаждающей воды требуется:

$$\frac{4000}{5000} = 0,8 \text{ м}^3 \text{ в 1 час на 1 ванну}$$

Скорость циркуляции электролита. Гидролизное отделение должно получить персульфатных растворов в количестве, эквивалентном 2360 т 100 %-ной H_2O_2 или $\frac{2360}{8322} = 0,283 \text{ т}$ в 1 час. По реакции гидролиза:

$$\begin{array}{ll} 34 \text{ г } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ соответствует} & 194 \text{ г } \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 \\ 0,283 \text{ г } \text{H}_2\text{O}_2 & \text{ » } \quad \quad \quad x \text{ г } \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 \end{array}$$

Следовательно, из отделения электролиза должно выходить каждый час:

$$x = \frac{0,283 \cdot 194}{34} = 1,6 \text{ т } 100 \% \text{-ной } \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$$

Концентрацию $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в анолите доводят до 250 г/л или 250 кг/м³. Следовательно, из всех 10 каскадов должно каждый час вытекать $\frac{1,6}{0,25} = 6,4 \text{ м}^3$ или из каждого каскада 0,64 м³.

Пример 8. Расчет технологических характеристик батареи свинцовых аккумуляторов стартерного типа с номинальным напряжением 6 в.

* Напряжение разложения H_2O принимаем $E_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{68,3}{2 \cdot 23} = 1,48 \text{ в}$, доля тока, идущая на этот процесс, 15%.

Требуемая емкость:

При 10-часовом разряде	70 а-ч
» 5-минутном »	20 »

Срок службы не менее 250 циклов (ГОСТ 959—51).

Основание для расчета. Учитывая значительный заданный срок службы, толщину пластин нельзя брать очень малой. Для подобных условий выработаны стандартные типы пластин. В основу расчета выбираем общепринятые для автомобильных аккумуляторов типы намазных пластин:

а) положительные пластины толщиной $2,6 \pm 0,2$ мм, вес решетки $73,3$ г/дм²;

б) отрицательные пластины толщиной $2,4 \pm 0,2$ мм, вес решетки $62,0$ г/дм².

Плотности тока при 10-часовом разряде— $0,4$ а/дм² (емкости 4 а-ч/дм²). При 5-минутном разряде— 12 а/дм² (емкость 1 а-ч/дм²).

Принятая толщина положительных пластин взята минимальная, гарантирующая требуемый срок службы (учитывается коррозия решетки и оплывание массы). Толщина отрицательных пластин принимается с тем расчетом, чтобы при коротких режимах разряда их емкость и допустимая плотность тока соответствовали бы принятым для положительных пластин.

Вес решеток вычислен, исходя из конфигурации решеток. Последняя выбрана из соображений наилучшего удержания массы при тряске. (Многочисленные способы расчета решеток по электропроводности и контактной поверхности не представляют для стартерных пластин какой-либо ценности.)

Определение веса пластин. Вес массы положительной пластины определяется по формуле

$$P = \left(V - \frac{B}{d} \right) \cdot 4,5$$

где V —объем пластины;

B —вес решетки;

d —плотность сплава решетки;

$4,5$ —объемный вес массы положительной пластины.

Объем 1 дм² положительной пластины $V' = 100 \cdot 0,26 = 26$ см³.

Вес массы:

$$P = \left(26 - \frac{73,3}{11} \right) \cdot 4,5 = 87 \text{ г/дм}^2$$

Для отрицательной пластины:

$$P_1 = \left(V_1 - \frac{B_1}{11} \right) \cdot 4,1 = \left(24 - \frac{62}{11} \right) \cdot 4,1 = 75 \text{ г/дм}^2$$

Определение площади пластин. Сила разрядного тока аккумулятора при:

$$\begin{array}{ll} \text{10-часовом режиме разряда} & I = \frac{70}{10} = 7a \\ \text{5-минутном » » » } & I_1 = \frac{20 \cdot 60}{5} = 240a \end{array}$$

Площадь пластин определяем, исходя из допустимой плотности тока при коротком режиме разряда, принятой в основу расчета (12 а/дм^2):

$$S = \frac{240}{12} = 20 \text{ дм}^2$$

Определение числа пластин. Стандартные размеры пластин, принятые для автомобильных батарей: высота 121 мм, ширина 143 мм, отсюда получаем число пластин:

$$N = \frac{20}{1,21 \cdot 1,43 \cdot 2} = 5,8 \text{ шт.}$$

Берем 6 положительных пластин и 7 отрицательных.

Определение сечения токоподводов. Допускаемая кратковременная плотность тока для свинцового сплава 1 а/мм^2 .

Для короткого режима разряда сечение ушка (для положительных пластин) будет

$$1 \cdot \frac{240}{6} = 40 \text{ мм}^2$$

при толщине пластин, равной 2,6 мм, ширина ушка: $\frac{40}{2,6} = 16 \text{ мм}$.

Высота ушка из конструктивных соображений принимается 18 мм, откуда вес ушка:

$$\frac{18 \cdot 16 \cdot 2,6 \cdot 11}{1000} = 8,2 \text{ г}$$

Токоподводы у блока пластин при той же плотности тока имеют сечение

$$\frac{240}{1} = 240 \text{ мм}^2$$

откуда диаметр:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 240}{3,14}} = 17,5 \text{ мм}$$

Определение веса масс и решеток и занимаемого ими объема. Масса положительных пластин: $87 \cdot 1,21 \cdot 1,43 \cdot 6 = 902 \text{ г}$. Принимая

плотность положительной массы 9,4 г/см³, получаем истинный объем массы блока положительных пластин:

$$\frac{902}{9,4} = 96 \text{ см}^3$$

Вес решеток положительных пластин будет

$$73,3 \cdot 1,73 \cdot 6 + 8,2 \cdot 6 = 809 \text{ г}$$

где 1,73 дм²—поверхность одной пластины.

Объем решеток положительных пластин:

$$\frac{809}{11} = 73,5 \text{ см}^3$$

Для отрицательных пластин имеем: вес массы $75 \cdot 1,73 \cdot 7 = 908 \text{ г}$; объем массы $\frac{908}{11} = 82,5 \text{ см}^3$; вес решеток $(62 \cdot 1,73 + 8,2) \cdot 7 = 805 \text{ г}$ и объем решеток $\frac{805}{11} = 73,2 \text{ см}^3$.

Следовательно:

		Вес, г	Объем, см ³
Положительная пластина	Масса	902	96
	решетки	809	73,5
Отрицательная пластина	Масса	908	82,5
	решетки	805	73,2
Всего:		3424	325,2

Сепараторы. Межполюсное расстояние (зазор) принимаем равным 3,2 мм, но проверяем соответствие этого зазора заданной емкости при длинном режиме разряда. Берем мипоровый сепаратор высотой $121 + 7 = 128 \text{ мм}$ и шириной $143 + 2 = 145 \text{ мм}$. Число ребер—10, пористость 50 %. Профиль сечения показан на рис. 274.

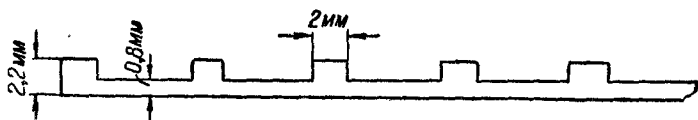


Рис. 274. Поперечный разрез сепаратора.

Объем электролита, вытесняемый сепараторами:

$$\frac{128 \cdot 145 \cdot 0,8 + 128 \cdot 2 \cdot 10 \cdot 1,4}{1000} \cdot 12 \cdot 0,5 = 111 \text{ см}^3$$

Электролит заливают на 15 мм выше верхнего края пластин. Из донного (шламного) пространства при 10-часовом разряде электролит используют на глубину 10 мм ниже пластин. Находим

объем бака в зоне, из которой может быть использован электролит:

Ширина бака	145 ÷ 2 = 147 мм
Длина бака	2,6 · 6 + 2,4 · 7 + 2,2 · 12 + 2 = 61 мм
Высота бака	121 ÷ 10 + 15 = 146
Объем бака	$\frac{147 \cdot 61 \cdot 146}{1000} = 1310 \text{ см}^3$

Объем, занятый пластинами и сепараторами:

$$324,2 \div 111 = 435,2 \text{ см}^3$$

Свободный объем, занятый электролитом:

$$1310 - 435 = 875 \text{ см}^3$$

Плотность электролита в конце 10-часового разряда принимаем по данным практики 1,10 (158 г/л H_2SO_4). Начальную плотность электролита рассчитываем для 10-часового разряда:

$$70 \cdot 3,66 = x \cdot 0,875 - (0,875 - 0,07) \cdot 158$$

где 70—емкость при 10-часовом разряде, а-ч;

3,66—расход H_2SO_4 на 1 а-ч, г;

x—начальная концентрация H_2SO_4 , г/л;

0,875—объем электролита, л;

0,07—уменьшение объема электролита (в л) при разряде из расчета 1 см³ на 1 а-ч, см³;

158—содержание H_2SO_4 , г/л (конечная).

$$x = \frac{70 \cdot 3,60 + 0,805 \cdot 158}{0,875} = 440 \text{ г/л}$$

что соответствует плотности 1,263 г/см³ при 15°.

Исходная концентрация получается вполне удовлетворительной. Она может быть даже увеличена (до 1,28), что позволило бы уменьшить сепараторный зазор. При сохранении величины зазора может быть получено увеличение емкости при разрядах длинными режимами, так как допускается плотность тока 0,4 а/дм² выше, чем принятая $\frac{7}{20} = 0,35 \text{ а/дм}^2$.

Однако для стартерного аккумулятора, работающего с постоянным подзарядом, увеличение емкости при длительном разряде не существенно.

По заданному номинальному напряжению батареи 6 в устанавливаем, что необходимо иметь 3 элемента.

- Абразивные материалы 165, 166
 Агитатор 70, 71
 Агломерат 583, 585
 Адипиновая кислота 476
 Азобензол, синтез 474
 Аккумуляторы 483; см. также отдельные аккумуляторы
 Активатор 193
 Активная масса 554, 556, 560
 «Активность» никелевого порошка 104
 Алуниты 278
 Алюминаты 278, 279, 281
 Алюминий 275 сл.
 гальваническое покрытие 232, 233
 окислирование 230—232
 определение параметров электролизного отделения (пример) 613—617
 переплавка сырья 300
 применение 277
 производство 276
 рафинирование 300—302
 свойства 277
 сырье 278 сл.
 электролиз
 теоретические основы 285
 технология 297
 электролизеры, конструкция 293
 Амальгамирование 216
 Аминофенол, синтез 473
 Амины ароматические 473
 Анодный эффект 272, 273, 350
 «Аффинаж» 58
Байера способ производства глинозема 280, 283
 Баланс материальный процесса рафинирования сплава, расчет (пример) 606
 Баланс напряжения, расчет (пример) 609, 614, 615
 Барий
 производство 341, 342
 свойства 341
 Барит 341
 Батареи аккумуляторные 483 сл., 503
Баура элемент 595
 Белила свинцовые 462, 463
 Бензидин 475
 Берилл 342
 Бериллий 343, 344
 Бишофит 305
Блюма ячейки 159
 Бокситы 278, 279
 Вакуум ковш 299
 Ванны электролизные
 баланс напряжения 22, 609—617
 Ванны электролизные
 баланс тепловой 23 сл., 605
 Даниэля 330—332
 Даунса 332 сл.
 для выделения цинка 83 сл., 89 сл., 93
 баланс напряжения 87
 системы ошиновки 86, 87
 для нанесения гальванических покрытий 242 сл., 248
 автоматические 244, 247
 полуавтоматические 244, 245
 рассеивающая способность см.
 Рассеивающая способность
 для обезжелезивания жести 135
 для обессоливания воды 467, 468
 для получения
 марганца 120, 121
 металлической ленты 238
 хрома 124
 для производства
 алюминия 289, 293, 295—300
 магния 311—314
 надсерной кислоты 388, 389—391

Ванны электролизные

- для производства персульфата аммония 390, 391, 395
- тройного сплава 347, 348
- тяжелой воды 377
- фтора 351
- хлоратов 456, 458
- для растворения золота 67, 68
- для рафинирования алюминия 301, 302
- золота 66, 67
- меди 37—43
- никеля 106, 107
- олова 131
- свинца 128
- серебра 60—63
- для фторирования органических соединений 478
- для электролиза воды Ноулса 368
- фильтрпрессные 365, 367, 368, 377
- ФВ-500 371, 372
- ЭФ-12/6—12 371
- ЭФ-24/12—12 368, 369, 371
- ящичные 367
- для электролиза едкого натра 324—327
- железа 115
- кадмия 96, 97
- поваренной соли в расплавах 330—333
- цинка 83 сл.
- для электроэкстракции меди 54—56
- Кастнера 324, 325
- коэффициент полезного использования
- напряжения 22
- тока 22, 23
- энергии 22, 23
- хлорные 413 сл.
- БГК 423 сл., 486, 488
- БГК-17/20 427—430
- вертикальные Хукера 424, 425, 426
- «Грисгейм—электрон» 418, 419
- Р-30 447, 448
- с горизонтальной диафрагмой 418—420
- с дисковыми электродами 445—447
- с непроточным электролитом 407, 418, 419
- с противотоком 409—413, 418 сл.
- с ртутным катодом 440, 442, 458
- с твердым катодом 403 сл., 436
- Сименс—Биллитера 418—421

Ванны электролизные

- хлорные 413 сл.
- Сольва 442, 444—446
- тепловой баланс 451
- цилиндрические 421—424
- электроды графитовые 414, 415
- экономическая плотность тока 25, 26
- Взаимодействие расплавленных солей 267, 268
- Витерит 341
- Внутреннее сопротивление ХИЭЭ 486, 487
- Вода, электролиз см. Электролиз воды
- Водород
- использование 453
- катодное выделение 14
- перенапряжение выделения 357
- на цинке 76—78
- производство 354 сл.
- схема получения 371, 373
- тяжелый 376
- Восстановление органических соединений 472 сл.
- Выкручивание 279
- Выход по току 15, 273
- Галетные батареи см. Сухие элементы
- Галтовка 167
- Гальванические покрытия
- внутренние напряжения 155
- контроль качества 248—257
- микротвердость 154
- определение времени экспозиции (пример) 609
- определение толщины 249, 252
- Гальванические сплавы 220—230
- Гальванические элементы 577 сл.
- ампульные 578, 598
- Бунзена 442, 577 сл., 598
- воздушно-марганцовые (ВМС) 592, 593, 599
- воздушно-цинковые (ВЦ) 492, 592, 599
- галетные 584
- Грене 577—580
- Грове 492
- Давтяна 595 сл.
- Даниэля—Якоби 481 сл., 487, 492, 577, 578, 598
- классификация 577, 578
- Купера 492
- Лаланда 492, 577, 587 сл.
- Лекланди 488, 492, 577, 578, 580—583
- магниевые 493
- марганцово-магниевые 493
- марганцово-цинковые 577, 580—587

Гальванические элементы
медно-цинковые 481, 481
медноокисные (МОЭ) 577, 588
Мейдингера 492, 577, 579
наливные 493, 578, 589—591, 599
окисно-ртутные (ОР) 578, 588 сл.,
598
основные характеристики 598—601
первичные 577 сл.
Поггендорфа 492
радиохимические 597, 600
Рубен—Меллори 492, 589
с газообразным деполяризатором
591—593
с твердым деполяризатором 580 сл.,
587, 589
топливные 593—596
Фери 492
Фуллера 492
Гальванопластика
графитизация 235
изготовление бесшовных труб 237,
238
контактные приспособления 236
подготовка поверхности изделия
165 сл.
приготовление форм 234, 235
применение 233, 234
разделительный слой 236
технология осаждения металла 237
Гарниссаж 294
Гетинаксовая «плата»—240
Гидразобензол 474, 475
Гидролиз надсернистых соединений
392—394
Гидросульфит натрия 465
Гидроэлектрометаллургия 7 сл.
расчет ванны (пример) 602—607
Гипохлорит натрия 453, 454
Глинозем, производство 278
Глиоксальная кислота 472, 473
Глюкоза 475, 476
Глюконат кальция 476
Глюконовая кислота 476
Дейтерий 375 сл.
Декапирование 177
Дендриты 152, 208
Депассиваторы в аккумуляторах 511,
513 сл., 515
Деполяризаторы 485
Деполяризация 346
Диализ 469
Диафрагмы 364
Диэфиры карбоновых кислот 476
Доломит 306
Емкость аккумулятора см. Свинцовые
или Щелочные аккумуляторы

Железные 214—216

Железо 113

Жидкий катод 345 сл.

Закись меди 462

Закон *Фарадея* 273

Заряд аккумулятора 504

Защита металлов от коррозии 142—
145

Золото 58

электрорафинирование 63—68

Золочение 218, 219

Изотопный обмен 374, 375

Ильменит 344

Ингибиторы 176, 143, 144

Иодоформ 477

Кадмиевая губка 94, 95

Кадмий 94—97

Кадмирование 213 сл.

Калий 338, 339

Кальций 339, 340

Каменная соль 402

Каолины 278

Карналлит 305, 346

Касситерит 130

Кастнера патент 327

Катодное выделение металлов из вод-
ных растворов 8

Кераргит 58

Кетоны 476

Кислород 355 сл., 359

производство см. Электролиз воды
Кобальт 108—110

электрорафинирование 111—113

Кобальта гидроокись 113

Ковеллин 49

Кольбе синтез 475, 476

Контакт Петрова 172

Концентрационная поляризация 8
элементов 485, 486

Коррозия металлов 137—141

Краевой угол смачивания 269, 270

Красный шлам 279

Криолит 283

Крилитовое отношение 286

Кристаллизационная поляризация 13

Кудрявцева ванны для определения
толщины покрытия 164

Куприт 49

Лазурит 49

Лачель 541

емкость 560

Лепидолит 336

Литий 336—338

Литье свинца 526

- Лужение**
горячее 208
кислый электролит 208, 209
оплавление покрытий 211
применение 207, 208
щелочной электролит 209—211
электролитическое 208 сл.
- Магnezит** 306
Магний 302, 306
получение
термические способы 314 сл.
электролизом 304 сл.
рафинирование 317
свойства 303
- Малахит** 49
Малоновая кислота 476
Маннит 475
Марганец 116, 117
электролиз 117—121
Марганцово-цинковый элемент 583—587
Марганца двуокись 463, 464
Матрицы граммофонной пластинки 239, 240
Матричный передел 39
Меднение 185
борфтористоводородный электролит 190
пиррофосфорный электролит 190
сернистый электролит 185—187
цианистый электролит 187—189
Медноокисные элементы 587 сл.
Медь 26, 27
рафинирование электролитическое 26—31, 37, 42
из хлоридных растворов 48
огневое 27
определение основных параметров (пример) 602—604
переработка анодного шлама 47
регенерация электролита 35, 36, 37
состав электролита 32 сл., 42
схемы включения электродов 39, 40, 41
технологические показатели 34, 35, 43, 44 сл.
удельное сопротивление электролита 33
шламы 31, 43
электроэкстракция 48—57
Металлизация 143
Микротвердомер 254
- Надсерная кислота** 382—391
определение основных параметров установки (пример) 617, 618
- Надсерниокислые соединения** 379, 381 сл.
- Наливные элементы** 589 сл.
- Натрий** 318—320
производство
электролизом едкого натра 320—324
электролизом поваренной соли 327—330
- Нефелин** 278, 283
Нефелиновые «хвосты» 283
Никелирование 190 сл.
борфтористоводородный электролит 196
механические свойства 198
микроструктура 197, 198
сернистый электролит 192—196
сульфаминовый электролит 191, 192, 196, 197
химический метод 191
«черное» 197
электрохимический метод 191 сл.
- Никель** 97 сл.
восстановительная плавка 98
гидрат закиси 544, 545
окислительный обжиг 97
применение 97
рафинирование
анодный процесс 100—102
ванны 106, 107, 108
выход по току 99
диафрагмы 102
катодный процесс 98 сл.
корректировка электролита 106, 108
матрицы 106
очистка анолита 103—105
разделение католита и анолита 102
разряд примесей на катоде 99, 100
скорость протекания электролита 102
состав анодов 98
состав электролита 99, 102, 103
технологическая схема 106, 108
условия электролиза 102 сл.
- Никифорова, ванны для определения толщины покрытия** 169
- Нитросоединения ароматические, восстановление** 473
- Обезжиривание** 242
Обессоливание воды электролизом 465—467
Озон, образование 384
Окисление органических соединений 475 сл.

Окисно-ртутные элементы 588

Оксидирование алюминия см. Алюминий

Оленин, прибор для определения рас-
сеивающей способности 164

Олово 130—135

электрорафинирование

**Оптимальная электродная плотность
тока** 275

Очистка веществ от электролитов
465—469

Пассивация

катодная 146

солевая 20

Пасты

для аккумуляторов 526

полировочные 166, 167

Пачуки 104

Перекись водорода 376, 380 сл.
производство 392—395, 397—400

стабилизация 396

укрепление 396

хранение 396

Перенапряжение 11

анодное 19, 20

водорода 14, 355, 356

Перколяторы 104

Перманганат калия 464, 465

Персульфат

аммония 387, 388

калия 394, 395

Перхлораты 458—460

Перфторсоединения 478

Печатные схемы 240, 241

Пиrolюзит 116, 581

Питтинг 196

Плакирование 143

Пластины

безламельных аккумуляторов, по-
ристые 564, 565

для свинцовых аккумуляторов

коробчатые 499, 500

намазные 498, 499

пассивация 510

пастирование 532, 535—537

пастированные 498

пасты для намазывания 526, 532

панцирные 497, 498, 499

Планте 496

поверхностные 496

порошковые 526 сл.

производство для стационарных

аккумуляторов 539, 540

процессы 501, 504

расчет (пример) 620, 621

решетки 495, 514—517, 527, 528,
530, 532

Пластины

для свинцовых аккумуляторов

срок службы 499

сульфатация 510, 511, 519

металло-керамические 565

определение веса, числа 620 сл.

прессованные для щелочных акку-
муляторов 566, 567

сушка 537, 539

требования 500, 501

формирование 498, 537—539

Плотность тока

критическая 273

предельная 12

экономическая (расчет) 607, 608

Поваренная соль 402

электролиз растворов см. Натрий,
хлор и щелочи

Поверхностно-активные вещества 146,
150, 155

Поверхностное натяжение

жидкостей 269

расплавов 268, 269

**Подготовка поверхности изделия пе-
ред покрытием**

декапирование 177

крацевание 165, 167, 168

обезжиривание 171 сл.

режим работы 173

ультразвуковое 173, 174

электрохимическое 172, 173

общая схема 178

пескоструйная очистка 165, 168

полирование 165 сл., 168—170

травление 174—177

шлифование 165, 166

Полирование 241, 242

Поляризация см. Перенапряжение
концентрационная 12, 485, 486

Пористость гальванических покрытий
253, 254

Потенциалы

окислительно-восстановительных
систем 490, 491

разряда ионов в расплавленных сре-
дах 261—263

стационарные 139

Правило аддитивности 266, 269, 272

Предельный ток 16, 17

Протекаемость диафрагмы 417

Пульсирующий ток, применение 189

Равновесный потенциал 8

Разделительный слой 236

Расплавы

выход по току 273—275

вязкость 266—268, 272, 274

Расплавы

оптимальная температура электролиза 274
плотность 265
поверхностное натяжение 268, 269
потенциалы разряда ионов 261—263
потери при электролизе 273
природа растворения металлов в их расплавленных солях 265
равновесие металлов и солей 261, 263, 264
электролиз 259, 260
электропроводность 266, 270, 271 сл.

Рассеивающая способность 156 сл.
влияние различных факторов 163—165

определение 158, 159, 164, 165
распределение плотностей тока 161
распределение эквипотенциальных линий 160, 161

теория 156—159

ячейка *Херинга—Блюма* 156, 157, 158, 159, 160, 162, 164

Растворимость металлов в их расплавленных солях 264

Рефлекторы, изготовление 239

Рутил 344

Саморазряд ХИЭЭ 488

Свинец 126—128 сл.

литье деталей для аккумуляторов 526—531

порошок 526, 527, 531, 532

рафинирование 126 сл.

анодный илам 127, 128, 130

регенерация электролита 129, 130

Свищевание 211, 212

Свинцовые аккумуляторы 494 сл.

активная масса 515

газовыделение 514

емкость 508, 513

заряд 504, 506, 507

«кипение» 507

основные характеристики 524

образование коротких замыканий 518, 519

отрицательные пластины 513—515

пассивация электродов 510—512

пасты см. Пасты для аккумуляторов

пластины 494, 495

положительные пластины

коррозия решеток 516, 517

оплывание активной массы 515, 516

производство 525 сл.

техника безопасности 540, 541

процессы при разряде и заряде 501

Свинцовые аккумуляторы

разряд 504, 508

расчет батареи 619—623

саморазряд 514, 515

сборка 539

сепараторы 509, 518, 519, 520—522

расчет (пример) 622

эквивалентный слой 521

срок службы 518

стартерные 501

стационарные 500

сульфатации двойной теория 504

сульфатация пластин 519

сухие заряженные 539

термодинамика 504—506

уравнения процессов 493, 501

устройство 494, 495

уход 524, 525

формирование 537

характеристики удельные 524, 569

электролит 522, 523

Свинцовые шарика для приготовления перешка 526, 527, 531

Сгуститель *Дорра* 74

Себадиновая кислота 476

Сепараторы 518, 519, 520 сл., 574, 622

Серебрение 216—218

Серебро

рафинирование 58—61

система *Мебиуса* 60

система *Тума—Бальбаха* 62

электролиз сплавов 63

электролит 60

применение 57

цементное 60

Серебряно-цинковые аккумуляторы

569 сл., 575

процессы при работе 572, 573

сепараторы 574

характеристики удельные 569, 572

Синтез органических соединений,

электрохимический 471 сл.

Системы электрохимические

для аккумуляторов 490, 493, 494

для гальванических элементов 490—493

Солевая пассивация 20

Соль *Шесслея* 224, 225

Сорбит 475

Сохранность ХИЭЭ 488

Спирты, окисление 476

Сплав *Вуда* 235

Сплавы 220—230

анодное растворение 21

свинцово-натриево-калиевые 346, 348

свинцово-натриевые 345, 346, 347

Сплавы
тройные 346, 347
Сподумен 336
Способ
Лашинского 51
Лукова (получения белил) 462
Структура
гальванических покрытий 145 сл.
возникновение и рост кристаллов
146, 147—155
профилограммы 151, 152
осадка 18
Сульфатация аккумуляторных пла-
стин 519
Сульфонафталиновая кислота 150
Сухие элементы 577, 578 сл., 584, 585
батареи 586
виды 584
галеты 584, 587 сл.
«КБ» 587
с магниевым электродом 584, 586,
587, 598
характеристики электрические 585,
598
Сфалерит 68
Сцепление покрытий с основой 254,
255
Текстура осадков 146, 148
Тенорит 49
Тетрабутиламмоний 150
Тетраэтилсвинец 347, 320
Титан 344, 345
Токи обмена различных электродов
8, 9
Токпроводы, определение сечения
621
Травление, оборудование 242
Тяжелая вода 374—378
Удельная электропроводность элек-
тролитов 270
Уравнение
Блюма 162
Гиббса—Гельмгольца 53, 263, 289,
482, 483, 504
Гнусина 161
Тафеля 11
Херинга 162
Ультразвук 173, 174
Формула
Машовца 360
Нернста 484
Пейкерта 512, 513
Томсона 366, 482
Формы для изготовления сеток 239
Фтор 348—352

Фторирование органических соеди-
нений 477—479

Халькопирит 49
Херинга ячейки 159
Химическая поляризация 8
ХИЭЭ 481
выбор электрохимических систем
490—493
напряжение среднее 484, 487
поляризация электродов 484, 485
применение 489
Хлор 400, 401
Хлор и щелочи
выпарка 433—435
очистка каустика 435, 436
приготовление электролита 430 сл.
применение хлористого калия 452
сжижение хлора 452
сырье 402, 403
электродные процессы 403—406
Хлораты, применение 454, 455
производство 455—457
растворимость 458
Хлорид калия, электролиз 452
Хлорная кислота 460—462
Хлорноватистокислый натрий 453
Хризоколла 49
Хром 121
электроэкстракция 122—126
Хромирование 203—207
расчет основных параметров уста-
новки (пример) 609—612
состав электролита 199, 203, 202
Хромит 121
Цемент 283
Цементаторы 104 105
Цементация 74, 94, 103, 104
меди 50
серебра 60
Цинк
анодный процесс при электроэкст-
ракции 81 сл.
агитация воздушная 71, 72
механическая 69, 70
важны для электролиза 83 сл.
выщелачивание огарка 70 сл., 73
катодный процесс 75 сл.
катодный состав 91
непрерывный электролиз 93
обжиг концентратов 69, 70
приготовление электролита 70
примеси 78 сл.
сгущение пульпы 74
состав концентратов 69, 70
способы получения 68, 69
составы очищенного электролита 74,
75, 81 сл., 89

Цинк

- схема процесса электроэкстракции 87, 88, 92, 93
- удаление примесей 72, 74, 75
- электролит 81—83
- Цинкование 178, 179, 187
- пассивирование покрытий 184
- электролит(ы)
 - борфтористоводородный 184
 - кислые 179—181
 - цианистые 181—183
 - цинкатные 183, 184
- электролитическое 179 сл.
- Цинковая обманка 68
- Цинковый концентрат 69 сл.

«Черный никель» 197

Шины электрические (расчет) 612, 613

Щавелевая кислота, восстановление 472, 473

Щелочи, получение 440 сл.

Щелочной(ые) аккумулятор(ы)

- 541 сл., 564—567
- герметичные 567—569
- емкость 550
- железный электрод 546—548
- железо-никелевый 541 сл.
- кадмиево-никелевый 541 сл.
- кадмиевый электрод 548, 549
- напряжение при разряде 551
- окисно-никелевый электрод 544—546
- отдача 551
- применение 541, 542
- производство 554—562
- срок службы 541, 567
- сушка 563
- уравнения процессов заряда-разряда 549
- устройство 541, 543
- уход 554
- формирование 563, 564
- характеристики технические 544
- характеристики удельные 553, 554, 569
- электродвижущая сила 549
- электролит 552, 553
- добавка лития 553, 546

Эквивалентная электропроводность расплавов 271

Эквивалентный слой сепараторов 521

Электродиализ 470, 471

Электродиализатор 470

Электроды

- для электролиза воды 362—364
- окисно-никелевые см. Щелочные аккумуляторы
- определение числа (пример) 603
- Электрокристаллизация 8
- Электролиз
 - анодное растворение металлов 18 сл.
 - влияние посторонних ионов 13
- Электролиз воды 354 сл.
- анодные процессы 358, 359
- баланс напряжения на ванне 365
- выделение тепла при электролизе 366
- выбор материала электродов 356
- выбор электропроводящих добавок 355
- выход по току 366
- газонаполнение 360—362
- диафрагмы 361
- катодные процессы 356—360
- напряжение разложения 365
- оптимальная концентрация щелочи 359
- падение напряжения в электролите 359
- под давлением 373—374
- показатели процесса 364, 365
- расход воды 365
- расход энергии 365, 366
- силы поверхностного натяжения 361
- схема процесса 371, 373
- электропроводность электролита 359, 360
- Электролиз расплавов, пример расчета отделения 613—617
- Электролиты
 - подбор насоса для циркуляции (пример) 604
 - примеси 16, 17
 - скорость циркуляции 619
 - электрохимическая очистка 15 сл.
- Электроэкстракция см. Отдельные металлы
- Энергия активации 9, 10
- Энергия ХИЭЭ 487 сл.
- Эпитаксия 152, 153

Янтарная кислота 476

Ячейки для определения рассеивающей способности 159, 164

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Часть I. Гидроэлектрsmеталлургия	7
Глава I. Теоретические основы технического электролиза	8
§ 1. Условия катодного выделения металла. Химическая и концентрационная поляризация	8
§ 2. Условия катодного выделения водорода и тесрия выхода по току	14
§ 3. Совместный разряд ионов оснcвнcго металла и примесей	15
§ 4. Некоторые вопросы электрокристаллизации металлов на катоде	18
§ 5. Условия анодного растворения металлов и разряда анионов. Пассивность	18
§ 6. Анодное растворение многофазного сплава и шламообразование	21
§ 7. Баланс напряжения на ванне и баланс тока	22
§ 8. Коэффициент полезного использования напряжения, тока и энергии	22
§ 9. Тепловcй баланс ванны	23
§ 10. Экcнсмическая глcтнcть тока	25
Глава II. Гидроэлектрsmеталлургия меди	26
Электролитическое рафинирование меди	26
§ 1. Операции, предшествующие электролизу	26
§ 2. Электролиз меди. Анодный и катодный процессы	27
§ 3. Электролит	32
§ 4. Конструкция ванн	37
§ 5. Матричный передел	39
§ 6. Системы включения ванн	39
§ 7. Технологические показатели и схема процесса рафинирования	44
§ 8. Переработка шлама	47
§ 9. Электролитическое рафинирование меди из хлоридных растворов	48
Электроэкстракция меди	48
§ 1. Выщелачивание руд	48
§ 2. Подготовка растворов к электролизу	50
§ 3. Электролиз с нерастворимыми анодами	52
Глава III. Электролитическое рафинироание серебра и золота	54
§ 1. Общие сведения	54
§ 2. Электролитическое рафинирование серебра	56
§ 3. Электролитическое рафинирование золота	6

Глава IV. Электроэкстракция цинка и кадмия	68
Ц и н к	68
§ 1. Общие сведения	68
§ 2. Сбжиг цинкового концентрата перед выщелачиванием	69
§ 3. Выщелачивание огарка и очистка растворов перед электролизом	70
§ 4. Катодный процесс	75
§ 5. Анодный процесс	81
§ 6. Электролит	81
§ 7. Конструкция ванн	83
§ 8. Технологические показатели и технологическая схема процесса электроэкстракции	87
§ 9. Новое в электролизе цинка	93
К а д м и й	94
Глава V. Электролиз никеля, кобальта и железа	97
Н и к е л ь	97
§ 1. Общие сведения	97
§ 2. Катодный процесс	98
§ 3. Анодный процесс	100
§ 4. Газделение катодного и анодного пространства	102
§ 5. Электролит и условия электролиза	102
§ 6. Очистка электролита	103
§ 7. Технологическая схема электролиза никеля	106
К о б а л ь т	108
§ 1. Общие сведения	108
§ 2. Анодное растворение кобальтового промежуточного продукта	109
§ 3. Электролитическое получение металлического кобальта	110
§ 4. Электролитическое получение гидроксидов кобальта	113
Ж е л е з о	113
Глава VI. Электроэкстракция марганца и хрома	116
М а р г а н е ц	116
§ 1. Общие сведения	116
§ 2. Восстановительный обжиг руды и выщелачивание огарка	116
§ 3. Очистка растворов перед электролизом	117
§ 4. Электролиз	118
Х р о м	121
§ 1. Общие сведения	121
§ 2. Электроэкстракция из раствора хромовой кислоты	122
§ 3. Электроэкстракция из растворов хромо-аммонийных квасцов	123
Глава VII. Электролитическое рафинирование свинца и олова	126
С в и н е ц	126
О л о в о	130
§ 1. Общие сведения	130
§ 2. Электролитическое рафинирование олова	131
§ 3. Электролитическое снятие олова с белой жести	134
Литература к части I	135
Часть II. Гальванотехника	137
Глава VIII. Коррозия металлов и методы борьбы с ней	137
§ 1. Общие сведения	137
§ 2. Электрохимическая коррозия	137
§ 3. Методы коррозионных испытаний	141
§ 4. Методы борьбы с коррозией	142
§ 5. Защита от коррозии металлическими покрытиями	144

Глава IX. Структура гальванических покрытий	145
§ 1. Условия образования поликристаллических осадков	145
§ 2. Влияние основных факторов на структуру гальванического осадка	148
§ 3. Механические свойства гальванических покрытий	154
Глава X. Рассеивающая способность электролитов	156
§ 1. Понятие о рассеивающей способности	156
§ 2. Теория рассеивающей способности электролитов	156
§ 3. Влияние различных факторов на равномерность осадков	163
§ 4. Опытное измерение рассеивающей способности электролитов	164
Глава XI. Подготовка поверхности металлических изделий	165
§ 1. Механическая обработка	165
§ 2. Химическое и электрохимическое полирование	168
§ 3. Обезжиривание	171
§ 4. Травление и декапирование	174
§ 5. Общая схема подготовки поверхности изделий	178
Глава XII. Цинование	178
§ 1. Общие сведения	178
§ 2. Кислые цинковые электролиты	179
§ 3. Цианистые цинковые электролиты	181
§ 4. Цианатные электролиты	183
§ 5. Пассивирование цинковых покрытий	184
Глава XIII. Меднение	185
§ 1. Общие сведения	185
§ 2. Сернокислый медный электролит	185
§ 3. Медный цианистый электролит	187
§ 4. Прочие электролиты для меднения	190
Глава XIV. Никелирование	190
§ 1. Общие сведения	190
§ 2. Сернокислые электролиты для никелирования	192
§ 3. Другие электролиты для никелирования	196
§ 4. Механические свойства никеля	197
Глава XV. Хромирование	199
§ 1. Общие сведения	199
§ 2. Состав электролита и режим хромирования	199
§ 3. Технология защитно-декоративного хромирования	204
§ 4. Технология износостойкого хромирования	206
Глава XVI. Лужение	207
§ 1. Общие сведения	207
§ 2. Лужение в кислых электролитах	208
§ 3. Лужение в щелочных электролитах	209
§ 4. Оплавление оловянных покрытий	211
Глава XVII. Свинцевание	211
Глава XVIII. Кадмирование	213
Глава XIX. Железнение	214
Глава XX. Серебрение	216
Глава XXI. Золочение	218
Глава XXII. Покрытие сплавами	220
§ 1. Общие сведения	220

§ 2. Латунирование	224
§ 3. Бронзирование	225
§ 4. Осаждение сплава Pb—Sn	226
§ 5. Осаждение сплава Sn—Zn	227
§ 6. Осаждение сплава Sn—Ni	228
§ 7. Осаждение сплава Ni—Co	229
§ 8. Осаждение сплавов W с Fe, Ni и Co	229
Глава XXIII. Оксидирование алюминия	230
Глава XXIV. Гальванические покрытия на легких металлах и сплавах	232
Глава XXV. Гальваноопластика	233
§ 1. Общие сведения	233
§ 2. Изготовление форм	234
§ 3. Нанесение проводящего слоя	235
§ 4. Нанесение разделительного слоя	236
§ 5. Осаждение металла на проводящий и разделительный слои	236
§ 6. Частные случаи применения гальваноопластики	237
Глава XXVI. Оборудование гальванических цехов	241
Глава XXVII. Контроль качества гальванических покрытий	248
§ 1. Общие сведения	248
§ 2. Контроль толщины покрытий	249
§ 3. Определение пористости покрытий	253
§ 4. Механические испытания покрытий	254
Литература к части II	257
Часть III. Электролиз расплавленных соединений	259
Глава XXVIII. Теоретические основы электролиза расплавленных сред	259
§ 1. Общие сведения	259
§ 2. О потенциалах разряда ионов в расплавленных солях	261
§ 3. Равновесие металл—соль в расплавленном состоянии	263
§ 4. Растворимость металлов в их расплавленных солях	264
§ 5. Физико-химические свойства расплавленных солей	265
§ 6. Анодный эффект	272
§ 7. Закон Фарадея и выход по току	273
Глава XXIX. Алюминий	275
§ 1. Общие сведения	275
§ 2. Свойства и применение алюминия	277
§ 3. Получение сырья для производства алюминия	278
§ 4. Теоретические основы процесса электролиза	285
§ 5. Конструкции электролизеров	293
§ 6. Технология электролиза	297
§ 7. Переплавка и рафинирование алюминия	300
Глава XXX. Магний	302
§ 1. Общие сведения	302
§ 2. Свойства и применение магния	303
§ 3. Получение магния электролизом хлоридов	304
§ 4. Подготовка электролита	305
§ 5. Состав и свойства электролита	307
§ 6. Конструкции электролизеров и технология	311
§ 7. Термические способы получения магния	314
§ 8. Рафинирование магния	317

Глава XXXI. Натрий	318
§ 1. Общие сведения	318
§ 2. Свойства и применение натрия	319
§ 3. Получение натрия из едкого натра	320
§ 4. Получение натрия электролизом поваренной соли	327
Глава XXXII. Получение других металлов и сплавов	336
§ 1. Общие сведения	336
§ 2. Металлы I и II групп	336
§ 3. Тугоплавкие металлы	342
§ 4. Получение сплавов с жидким катодом	345
Глава XXXIII. Получение фтора	348
Литература к части III	352
Часть IV. Электролиз водных растворов без выделения металлов	354
Глава XXXIV. Производство водорода, кислорода и тяжелой воды электролизом воды	354
Производство водорода и кислорода	354
§ 1. Общие сведения	354
§ 2. Выбор электролита и конструкционных материалов	355
§ 3. Катодные процессы	356
§ 4. Анодные процессы	358
§ 5. Электролит, электроды, диафрагмы	359
§ 6. Показатели процесса электролиза	364
§ 7. Конструкции электролизеров	366
§ 8. Электролиз воды под давлением	373
Производство тяжелой воды	374
Глава XXXV. Производство перекиси водорода и надсернических соединений	379
§ 1. Общие сведения	379
§ 2. Способы непосредственного получения перекиси водорода электролизом	380
§ 3. Электролитический способ получения надсернической кислоты	381
§ 4. Побочные реакции при электролизе серной кислоты	386
§ 5. Электролитический способ получения персульфата аммония	387
§ 6. Ванны для электролиза серной кислоты и бисульфата аммония	388
§ 7. Получение перекиси водорода из надсернической кислоты и персульфата аммония	392
§ 8. Получение перекиси водорода через персульфат калия	394
§ 9. Стабилизация, «укрепление» и хранение перекиси водорода	396
§ 10. Технологические схемы процессов получения перекиси водорода	397
Глава XXXVI. Производство хлора и щелочи	400
Получение хлора и щелочи в ваннах с твердым катодом	403
§ 1. Электродные процессы	403
§ 2. Теория процесса электролиза с непроточным электролитом	407
§ 3. Теория процесса электролиза с проточным электролитом	409
§ 4. Классификация способов электролиза с проточным электролитом	413

§ 5. Аноды, катоды и диафрагмы в хлорных ваннах с твердым катодом	413
§ 6. Конструкции хлорных ванн с твердым катодом	418
§ 7. Приготовление электролита для электролиза и его очистки	430
§ 8. Получение товарной щелочи	433
Получение хлора и щелочи в ваннах с ртутным катодом	436
§ 1. Электродные процессы	436
§ 2. Побочные процессы в ванне с ртутным катодом	440
§ 3. Получение щелочи разложением амальгамы	440
§ 4. Конструкции ванн с ртутным катодом	442
§ 5. Конструкции разлагателей амальгамы	448
§ 6. Приготовление и очистка рассола для питания ванн с ртутным катодом	449
Некоторые добавочные сведения по электролизу хлоридов	451
§ 1. Тепловой баланс хлорных ванн	451
§ 2. Электролиз хлорида калия	452
§ 3. Сжижение хлора	452
§ 4. Использование водорода	453
Глава XXXVII. Электролитическое производство хлорокислородных соединений	453
§ 1. Получение гипохлорита натрия	453
§ 2. Получение хлоратов	454
§ 3. Получение перхлоратов и хлорной кислоты	458
Глава XXXVIII. Электролитическое получение некоторых неорганических соединений	462
§ 1. Получение закиси меди	462
§ 2. Получение свинцовых белил	462
§ 3. Получение двуокиси марганца	463
§ 4. Получение перманганата калия	464
§ 5. Получение гидросульфита натрия	465
Глава XXXIX. Считка веществ электролизом	465
§ 1. Обессоливание воды электролизом	466
§ 2. Очистка веществ от электролитов	469
Глава XL. Электрохимический синтез органических соединений	471
§ 1. Общие сведения	471
§ 2. Примеры синтезов, связанных с восстановлением органических соединений	472
§ 3. Примеры синтезов, связанных с окислением органических соединений	475
§ 4. Примеры электрохимического фторирования органических соединений	477
Литература к части IV	479
Часть V. Химические источники электрической энергии (ХИЭЭ)	481
Глава XII. Свойства и применения ХИЭЭ	481
§ 1. Общие сведения	481
§ 2. Э. д. с. и напряжение при разряде	483
§ 3. Внутреннее сопротивление ХИЭЭ	486

§ 4.	Емкость и энергия ХИЭЭ	487
§ 5.	Саморазряд и сохранность ХИЭЭ	488
§ 6.	Применение химических источников электрической энергии и требования, предъявляемые к ним	489
§ 7.	Выбор электрохимических систем для ХИЭЭ	490
Глава XLII.	Свинцовые кислотные аккумуляторы	494
§ 1.	Общие сведения	494
§ 2.	Разновидности свинцовых аккумуляторов	495
§ 3.	Процессы при разряде и заряде свинцовых аккумуляторов	501
§ 4.	Термодинамика свинцового аккумулятора	504
§ 5.	Ход заряда и разряда аккумуляторов	506
§ 6.	Емкость аккумулятора	508
§ 7.	Пассивация электродов и борьба с ней	510
§ 8.	Зависимость емкости аккумулятора при разряде от температуры и плотности тока	512
§ 9.	Отрицательный электрод	513
§ 10.	Положительный электрод	515
§ 11.	Срок службы свинцовых аккумуляторов	518
§ 12.	Сепараторы	520
§ 13.	Электролит	522
§ 14.	Основные характеристики свинцовых аккумуляторов	524
§ 15.	Уход за свинцовыми аккумуляторами	524
Глава XLIII.	Производство свинцовых аккумуляторов	525
§ 1.	Схема производства аккумуляторов с пастированными пластинами	525
§ 2.	Производство пластин для стационарных аккумуляторов	539
§ 3.	Техника безопасности в производстве свинцовых аккумуляторов	540
Глава XLIV.	Щелочные никелево-железные и никелево-кадмиевые аккумуляторы	541
§ 1.	Общие сведения	541
§ 2.	Процессы при заряде и разряде окисно-никелевого электрода	544
§ 3.	Процессы при заряде и разряде железного электрода	546
§ 4.	Процессы при заряде и разряде кадмиевого электрода	548
§ 5.	Э. д. с. щелочных ламельных аккумуляторов	549
§ 6.	Ход разряда и заряда щелочных ламельных аккумуляторов в зависимости от температуры и плотности тока	549
§ 7.	Электролит для щелочных ламельных аккумуляторов	552
§ 8.	Основные характеристики щелочных ламельных аккумуляторов	553
§ 9.	Уход за щелочными ламельными аккумуляторами	554
Глава XLV.	Производство щелочных ламельных аккумуляторов	554
§ 1.	Производство окисно-никелевой активной массы	554
§ 2.	Производство железной активной массы	556
§ 3.	Производство кадмиевой активной массы	560
§ 4.	Производство ламельных пластин и сборка аккумуляторов	560
§ 5.	Формирование аккумуляторов	563
Глава XLVI.	Безламельные и герметичные аккумуляторы	564
§ 1.	Производство безламельных аккумуляторов и их свойства	564
§ 2.	Герметичные никелево-кадмиевые аккумуляторы	567

Глава XLVII. Серебряно-цинковые аккумуляторы	569
§ 1. Общие сведения	569
§ 2. Процессы при работе серебряно-цинковых аккумуляторов	572
§ 3. Уход за серебряно-цинковыми аккумуляторами	575
Глава XLVIII. Выбор аккумуляторов для различных целей	576
Глава XLIX. Первичные гальванические элементы	577
§ 1. Развитие производства первичных гальванических элементов и их классификация	577
§ 2. Элементы с «деполяризатором» в растворе	578
§ 3. Элементы с твердым «деполяризатором»	580
§ 4. Марганцево-цинковый элемент Лекланше с жидким электролитом	583
§ 5. «Сухие» марганцево-цинковые элементы и их производство	583
§ 6. Медноокисные элементы	587
§ 7. Окисно-ртутные элементы	588
§ 8. Паливные элементы с твердым «деполяризатором»	589
§ 9. Элементы с газообразным «деполяризатором»	591
§ 10. Топливные элементы	593
§ 11. Элементы «напряжения»	596
§ 12. Элементы, основанные на превращении радиоактивного излучения в электрическую энергию	597
§ 13. Основные характеристики некоторых первичных элементов	598
Литература к части V	601
Часть VI. Примеры технологических расчетов	602
Предметный указатель	624

*Н. П. Федотьев · А. Ф. Алабышев · А. Л. Ротинян
П. М. Вячеславов · П. Б. Животинский
А. А. Гальнбек*

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редактор *А. Г. Морачевский.*

Техн. редактор *Е. Я. Эрлих*

Корректоры: *М. З. Басина, К. А. Ланская*

Подписано к печати 6/XII 1961 г. М-70241. Формат
бумаги 60×90¹/₁₆. Тираж 15 000 экз. Печ. л. 40.
Уч.-изд. л. 39,7. Цена 1 р. 49 к. Заказ № 2794

ГОСХИМИЗДАТ. Ленинградское отделение,
Ленинград, Невский пр., 28

Типография Госхимиздата, Москва, 88. Угрешская

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
10	2 сверху	$t_{\text{и}}$	$i_{\text{и}}$
10	11 сверху	$\frac{\sigma z F \varphi_{\text{нзп}}}{RT}$ e	$\frac{\alpha z F \varphi_{\text{нзп}}}{RT}$ e
58	5 сверху	месторождений как	месторождений или как
139	рис. 52	$i_{\kappa 1}$	i_{κ^m}
378	4 снизу	воды	вода
395	рис. 169	10°C, 30 мм рт. ст.	80°C, 30 мм рт. ст.
500	4 снизу графа 4	270	470
503	16 снизу	обращающего-	образующего-

Н. П. ФЕДОТЪЕВ · А. Ф. АЛАБЫШЕВ · А. Л. РОТИН ЯН
П. М. ВЯЧЕСЛАВОВ · П. Б. ЖИВОТИНСКИЙ · А. А. ГАЛЬН ВЕК

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ГОСХИМИЗДАТ · 1962